


Vitam impendere Vero
ex libris O. Borelli
LIT. ROLLA
ROMA

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME XLIII.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

Par MM. GAY-LUSSAC et ARAGO.

TOME QUARANTE-TROISIÈME.



A PARIS,

Chez CROCHARD, Libraire, cloître Saint-Benoît, n° 16
près la rue des Mathurins.

1830.

DE L'IMPRIMERIE DE Ve. THUAU,
rue du Cloître Saint-Benoît, n° 4.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Recherches *sur un nouveau Minéral, et sur un nouvel Oxide qu'il renferme.*

Par Mr J.-J. Berzelius.

(Traduit des *Annalen der Physik und Chemie*, par M. Buff.

Le minéral sur lequel j'ai fait les expériences qui suivent se trouve dans le syénite, dans l'île de Löv-ön, située près de Brévig en Norwège. Il y fut découvert par le pasteur Esmark, fils de Jens Esmark, célèbre professeur à l'Université de Christiania. C'est ce dernier qui m'en a envoyé un échantillon, en me priant de l'examiner, parce que, à cause de son grand poids spécifique, il y présumait du tantale.

Ce minéral est noir, sans indice de forme, ni de texture cristallines, et il a parfaitement l'apparence de la gadolinite d'Ytterby; l'extérieur présente quelquefois un enduit mince de couleur de rouille. Il est très-cassant et plein de fentes d'un éclat gras mat, tandis que les cassures récentes présentent l'éclat du verre. Sa

densité est de 4,63. Il n'est pas bien dur ; le couteau le raye facilement, et la raie en est gris-rougeâtre. La poudre de ce minerai est d'une couleur pâle brun-rougeâtre, qui s'éclaircit à mesure qu'on la broie davantage. Chauffé devant la flamme du chalumeau, il perd sa couleur noire, dégage de l'eau et prend ordinairement la même couleur que par la trituration. Il est infusible. Calciné dans un tube ouvert, il donne des traces extrêmement faibles d'acide hydrofluorique.

Avec les fondans ordinaires du chalumeau il se comporte de la manière suivante : il se fond assez facilement au moyen du borax ; et, en en ajoutant beaucoup, la matière se trouble pendant le refroidissement ; mais par le flamber il reprend la transparence. La couleur du verre ressemble à celle que produit ordinairement la présence du fer ; le nitre dénote la présence du manganèse. Avec le phosphate il se dissout en laissant un résidu de silice, et le verre, qui présente la couleur du fer, devient opalin en refroidissant. Le carbonate de soude décompose le minéral sans le fondre, et il reste sur le charbon une scorie jaune-brunâtre. Par l'épreuve de réduction, en ajoutant du borax, on obtient de petits grains métalliques qui s'aplatissent sous le pilon. Ils sont formés de plomb renfermant une trace d'étain. Traitée par le carbonate de soude sur du platine laminé, la masse devient verte.

Le minéral ne paraît exister qu'en très-petite quantité. Suivant un rapport postérieur du professeur Esmark, il n'a pas été possible d'en retrouver depuis la première découverte, parce que l'endroit où on l'a rencontré

d'abord étant tout près du rivage de la mer, on a été empêché d'en détacher en attendant la congélation de l'eau.

Ce minéral contient un corps métallique inconnu jusqu'à présent, qui, d'après ses propriétés, se rapproche des terres proprement dites. Son oxide est une terre qui ressemble beaucoup à la zircone, et qui présente, par un hasard assez singulier, la plupart des propriétés et des caractères que j'avais trouvés anciennement à la thorine. Cette circonstance me fit croire d'abord que peut-être la thorine n'était pas seulement du sous-phosphate d'yttria, comme mes recherches postérieures ont paru le démontrer, mais qu'elle était un mélange de ce dernier avec de la thorine. C'est ce qui, dès le commencement de ces recherches, m'engagea à donner à cette nouvelle terre le nom de *thorine*. Quoique, par un nouvel examen d'un reste du minéral, dans lequel je croyais avoir trouvé l'ancienne thorine (1), je n'aie pu découvrir la moindre trace de la nouvelle, j'ai pourtant cru devoir conserver le même nom pour la dernière, d'autant plus que l'ancienne description s'accorde généralement avec la nouvelle, et que le nom de *thorine* est déjà introduit dans la

---

(1) Il m'avait paru probable que l'eudialyte de Groënland contient de la thorine, surtout parce que, dans le temps que M. Stromeyer fit l'analyse de l'eudialyte, les propriétés de la zircone n'étaient pas aussi bien connues qu'elles le sont actuellement, et que par conséquent il était possible qu'on eût pris la nouvelle terre pour de la zircone; je n'y trouvai cependant que de la zircone, en opérant de la manière indiquée par M. Stromeyer.

science. En même temps, cela permet de trouver un nom au nouveau minéral ; je le nomme *thorite*.

I. *Analyse du Thorite.*

a) 2,005 gr. de poudre grossière furent mis dans une petite cornue soufflée à la lampe, et réunie, au moyen d'un tube de gomme élastique, à un récipient communiquant avec un petit tube de verre rempli de chlorure de calcium. La perte par la calcination se monta à 0,1985 gr., dont 0,19 furent recueillis dans le récipient et dans le chlorure de calcium, et consistèrent en eau contenant une trace insignifiante d'acide hydrofluorique ; il reste par conséquent 0,0085 pour les gaz volatilisés.

Le minéral, calciné, fut chauffé jusqu'au rouge dans un courant de gaz hydrogène. A la chaleur du rouge-brun, il passa au gris de plomb et au vert ; et, en dégageant de l'eau, il perdit encore 0,03 gr. Pulvérisé dans cet état, il présenta une poudre grise foncée, qui ne fut que légèrement attaquée par l'acide hydrochlorique.

b) 5 gr. de poudre fine de thorite furent mêlés avec de l'acide hydrochlorique. Elle jaunit et répandit l'odeur du chlore. En chauffant, le dégagement de chlore augmenta, et la masse se prit complètement en gelée. Elle fut séchée au bain-marie ; puis, étant redissoute, elle laissa 0,985 de silice. Celle-ci fut dissoute en la faisant bouillir avec du carbonate de soude ; la dissolution fut étendue avec de l'eau bouillante, puis le liquide transparent décanté, et le résidu traité une seconde fois par du carbonate de soude bouillant, il resta, indissous par l'action de l'alcali, des grains quarzeux fins, un peu de

la poudre du minéral échappée à la décomposition, et une poudre légère d'un gris-jaunâtre qu'on sépara de la première au moyen de lavages. Cette poudre pesa 0,05 gr., et la plus lourde 0,018; ainsi ensemble 0,07; il resta donc 0,915 de silice pure en dissolution.

La poudre, d'un gris-jaunâtre, contenait beaucoup de silice; traitée au chalumeau par le carbonate de soude, elle fondit en verre. Je ne l'ai pas examinée davantage.

c) La dissolution aqueuse, séparée de la silice, fut précipitée par de l'ammoniaque caustique, et le dépôt, bien lavé avec de l'eau bouillante; la liqueur ammoniacale filtrée, mêlée avec les eaux de lavage rapprochées, fut traitée par de l'acide oxalique et chauffée doucement jusqu'à ce que, de trouble qu'elle était, elle fût devenue parfaitement claire. L'oxalate de chaux, précipité, calciné et traité par le carbonate d'ammoniaque, a donné 0,241 gr. de carbonate de chaux, d'une couleur un peu brunâtre. Il fut dissout dans de l'acide hydrochlorique, et mêlé d'abord avec de l'eau de brôme, puis introduit dans un flacon bouché avec de l'ammoniaque caustique très-étendue et en léger excès; peu à peu cette dissolution devint jaune, et il s'en déposa, au bout de vingt-quatre heures, de l'oxide de manganèse, qui, séparé et calciné, pesa 0,010 gr.; par conséquent, le poids du carbonate de chaux fut de 0,23 gr., équivalant à 0,1288 gr. ou 2,576 pour cent de chaux pure.

d) Le liquide, traité par l'acide oxalique, fut évaporé à siccité, et le sel ammoniac chassé par la

chaleur ; le résidu, lavé avec de l'eau, laissa 0,018 gr. de magnésie légèrement colorée par de l'oxide de manganèse qu'on n'en a pu séparer.

e) De la dissolution aqueuse évaporée, on obtint 0,0205 gr. d'un mélange de chlorures de sodium et de potassium qu'on décomposa avec du chloride de platine en le séchant avec celui-ci. Puis, le sel de sodium étant séparé du sel de potassium à l'aide de l'alcool, on a trouvé 0,0113 de chlorure de potassium, et 0,0092 de chlorure de sodium. Le premier correspond à 0,007 gr. de potasse; le dernier, à 0,0049 gr. de soude.

f) La masse précipitée en (*c*) devint plus foncée pendant le lavage à cause du protoxide de manganèse entremêlé. Encore humide, elle fut dissoute ; et le filtre parfaitement lavé avec de l'acide hydrochlorique. En faisant passer dans la liqueur un courant de gaz hydrosulfurique, il se produisit un précipité noir; après l'avoir bien lavé, on en tira, par l'hydrosulfate de sulfure d'ammonium une légère trace de sulfure d'étain, mais qui était trop petite pour être recueillie et pesée. Le précipité fut traité par l'acide nitrique pour l'oxider complètement, puis on ajouta un peu d'acide sulfurique, et on évapora la masse à une douce chaleur, jusqu'à ce que l'excès d'acide sulfurique fût complètement chassé. L'eau en sépara un sel métallique duquel l'ammoniaque précipita des flocons blancs, qui pesaient 0,005 gr.; ceux-ci se comportèrent, au chalumeau, comme de l'oxide d'étain, et, à l'aide du carbonate de soude, ils furent réduits en un grain métallique ductile. La partie insoluble dans l'eau était du sulfate de plomb, et pesait 0,052 gr., correspondant à 0,04 gr.

d'oxide de plomb, ou 0,8 pour cent du poids de la pierre.

g) Le liquide, traité par l'hydrogène sulfuré, ayant été évaporé à une douce chaleur, se prit en une masse gélatineuse, et laissa 0,031 gr. de silice lorsqu'on le redissolvit dans l'eau. La solution fut précipitée par la potasse caustique avec laquelle on la fit bouillir. L'alcali redissolvit 0,003 gr. d'une substance qui, étant calcinée avec de la dissolution de cobalt, se colora en bleu sans fondre; c'était donc de l'alumine dans laquelle, pas plus que dans la liqueur alcaline, on ne put rencontrer une trace d'acide phosphorique.

h) La masse, après avoir été bouillie avec de la potasse, se dissolvit aisément dans l'acide hydrochlorique étendu, en laissant un résidu de manganèse qui, lavé et calciné, pesa 0,081 gr. Il se trouva mêlé d'une quantité d'oxide de fer et d'alumine tellement insignifiante qu'on put la négliger.

i) La solution dans l'acide hydrochlorique fut neutralisée avec de l'ammoniaque caustique, et après l'avoir concentrée par l'évaporation, on y fit dissoudre du sulfate de potasse pur autant qu'elle en put prendre. Il se forma un précipité blanc extrêmement ténu; on le porta sur le filtre; on le lava avec une solution saturée de sulfate de potasse, et enfin on le traita par de l'eau bouillante qui le dissolvit sans résidu. La dissolution ayant été précipitée par la potasse caustique, présenta une terre blanche qui ne jaunissait pas pendant le lavage; ce qui démontre l'absence de cérium. Calcinée, elle pesa 2,817 gr. C'était la thorine colorée en jaune par une trace de manganèse qu'on n'en put séparer, mais qui

se fit reconnaître sur une lame de platine par le carbonate de soude. Dans tous les cas, la quantité de manganèse était trop petite pour avoir une influence remarquable sur le poids de la terre. Au reste, les expériences auxquelles je soumis la thorine me prouvèrent qu'elle était privée de toute autre substance.

k) La liqueur, traitée par le sulfate de potasse, fut précipitée par la potasse caustique; le précipité fut bien lavé et mêlé avec du carbonate d'ammoniaque. La partie insoluble dans le carbonate d'ammoniaque, calcinée, pesa 0,1905 gr. Elle était soluble dans l'acide hydrochlorique, et elle fut décomposée à la manière ordinaire par du succinate d'ammoniaque en 0,162 gr. d'oxide de fer, et 0,0285 gr. d'oxide de manganèse.

l) La solution ammoniacale fut évaporée à siccité et mise en digestion avec de l'acide acétique étendu; elle se colora en jaune, et donna, par l'ammoniaque caustique, un précipité d'un beau jaune qui, après avoir été lavé et calciné, devint vert-noir, et pesa 0,079; c'était de l'oxide d'urane.

m) Le résidu, insoluble dans l'acide acétique, se dissolvit dans l'acide hydrochlorique sans le colorer. On versa de l'acide tartrique dans la dissolution, et on la sursatura d'ammoniaque qui n'y forma pas de précipité. L'hydrogène sulfuré en sépara une trace de sulfure de fer, qui, dissoute dans l'acide nitrique et précipitée par l'ammoniaque, donna 0,008 gr. d'oxide de fer.

n) La liqueur qu'on avait précipitée par l'hydrogène sulfuré, fut évaporée à siccité dans un creuset de platine, et calcinée pour enlever l'hydrochlorate d'ammo-

niaque et pour brûler l'acide tartrique ; il resta 0,073 gr. d'une terre faiblement jaunâtre qui ne renfermait ni de l'yttria, ni de l'acide titanique, mais qui se comportait sous tous les rapports comme de la thorine mêlée avec une trace d'oxide de manganèse.

Je dois remarquer ici que la présence de la thorine dans la liqueur précipitée par le sulfate de potasse, est due à une faute commise pendant l'opération; c'est que cette terre ne fut pas complètement séparée par le sulfate de potasse, ce qui pourtant se fait facilement si l'on emploie une solution qui ne soit pas trop concentrée. Je reviendrai sur cela dans la description du sel double.

En combinant les résultats de l'analyse, on trouve que le thorite contient :

	Dans 5 gr.	Pour 100 part.
Thorine *c*) 2,8175 + *n*) 0,073	= 2,8905	57,91
Chaux *c*)	= 0,1288	2,58
Oxide de fer *k*) 0,162 + *m*) 0,008	= 0,1700	3,40
Oxide de manganèse *c*) 0,01 + *h*) 0,081 + *k*) 0,0285	= 0,1195	2,39
Magnésie *d*)	= 0,0180	0,36
Oxide d'urane *l*) 0,079 oxidule + 0,014 oxigène	= 0,0804	1,61
Oxide de plomb *f*)	= 0,0400	0,80
Oxide d'étain *f*)	= 0,0050	0,01
Silice *b*) 0,915 + *g*) 0,0034	= 0,9490	18,98
Eau *a*) $\frac{1}{2}$ (0,19 × 5	= 0,4750	9,50
Potasse *e*)	= 0,0070	0,14
Soude *e*)	= 0,0049	0,10
Alumine *g*)	= 0,0030	0,06
Poudre non dissoute *b*)	= 0,0700	1,70
Perte	= 0,0359	0,49
	5,0000.	100,00.

Puisqu'il se dégage du chlore pendant la dissolution de ce minéral, il est évident que le fer et le manganèse y sont contenus à l'état d'oxides. Les recherches sur la capacité de saturation de la thorine, dont je parlerai plus bas, font voir que l'oxigène des bases ensemble est égal à l'oxigène de la silice. La thorine renferme un peu moins que le double de l'oxigène du reste des bases; cependant la grande quantité de celles-ci, ainsi que la circonstance qu'elles sont en partie des bases à un atome d'oxigène, en partie à trois atomes, entre lesquelles on ne peut pas découvrir un multiple simple, m'ont engagé à considérer le thorite comme un mélange accidentel de plusieurs silicates hydratés, dans lesquels les quantités d'oxigène, de l'eau, des bases et de la silice sont égales, et dont la combinaison : $\dot{Th}^3 \dddot{Si} + 3 \dot{H}^2$ ($Th. S + Aq$) s'élève à 71 $\frac{1}{2}$ pour cent.

II. *Examen de la Thorine et de sa base métallique.*

1. *Thorium.* La thorine n'est réduite ni par le charbon, ni par le potassium; mais le thorium peut être isolé, en chauffant avec du potassium ou la combinaison du fluorure de thorium avec le fluorure de potassium, ou le chlorure de thorium anhydre. La dernière méthode est plus facile à suivre, et donne le thorium plus pur. Le chlorure de thorium se produit en mêlant la thorine avec du charbon, et en calcinant le mélange dans un courant de chlore. Le chlorure de thorium est décomposé par le potassium avec une légère détonation, et la chaleur qui se produit n'est pas accompagnée de lumière si le chlorure de thorium est tout-à-fait an-

hydre. On peut opérer par conséquent dans des vases de verre avec une sécurité complète ; le fluorure produit aussi une faible détonation avec le potassium.

Pour m'assurer que la thorine ne se réduit pas par le potassium, je mêlai ensemble du sulfate de thorine anhydre et du potassium en petit excès, et je chauffai le mélange dans un creuset de porcelaine couvert. La décomposition s'effectua avec une détonation extrêmement vive qui porta le creuset jusqu'au rouge-blanc, et qui fit sublimer l'excès de potassium, lequel sortit entre le creuset et le couvercle en brûlant avec une flamme éclatante. Après le refroidissement, l'eau, en dissolvant du sulfure de potassium, laissa la terre blanche comme la neige.

Quand on fait détoner du chlorure de thorium avec du potassium, on a une masse d'un gris foncé, qui d'abord développe de l'hydrogène, comme il arrive ordinairement dans cette sorte de réduction ; mais le dégagement de ce gaz ne tarde pas à cesser, et alors il reste une poudre métallique grise et lourde. Cette poudre est d'un gris de plomb foncé, se laisse comprimer après qu'on l'a séchée ; et lorsqu'on la presse avec une agate polie, elle prend une couleur gris de fer et un éclat métallique ; elle paraît avoir le même degré de métallité que l'aluminium. Elle ne s'oxide ni dans l'eau chaude, ni dans l'eau froide ; mais, en la chauffant doucement, elle s'enflamme et brûle avec un éclat extraordinaire, qu'on ne peut mieux comparer qu'à la lumière éblouissante dont on est témoin quand une bulle d'oxigène vient rencontrer du phosphore fondu placé dans une éprouvette sur le mercure. La chaleur développée par la

combinaison est si intense que la masse entière ne paraît être qu'un même plan lumineux. De petits grains de thorium qu'on laisse tomber dans la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, brûlent avec une lumière blanche, et paraissent prendre un volume beaucoup plus grand au moment de la combustion. La thorine qui reste après la combustion est blanche comme la neige, sans les moindres indices de fusion ou de cohérence des particules.

Si l'on verse sur le thorium de l'acide sulfurique étendu, il y a une effervescence rapide et un dégagement d'hydrogène qui cependant se ralentit bientôt, de sorte qu'alors on peut chauffer le mélange sans que le thorium se dissolve considérablement; de sorte que d'un thorium qui est mêlé avec de la thorine on peut enlever la dernière en faisant digérer la masse avec un mélange d'acide sulfurique et d'eau, et qu'on peut purifier ainsi le thorium. Celui-ci diminue pourtant dans cette opération, et si on la poursuit long-temps, on finit par le dissoudre complètement. L'acide nitrique agit sur le thorium moins encore que l'acide sulfurique; on peut les faire bouillir ensemble sans opérer une dissolution bien considérable de ce métal. L'acide hydrochlorique, au contraire, dissout facilement le thorium en dégageant de l'hydrogène; la dissolution de ce métal est rapide et complète si l'on fait intervenir l'action d'une douce chaleur. L'acide hydrosulfurique l'attaque aussi peu que l'acide sulfurique. Il n'éprouve aucune altération de la part des alcalis caustiques en dissolution.

2. La thorine, qui se forme par l'oxidation du thorium et qui paraît être le seul oxide qu'il soit susceptible

de former, présente les propriétés suivantes : elle est incolore, pesante, ne se dissout dans aucun autre acide que dans l'acide sulfurique concentré, et exige pour cela une température élevée.

Préparation de la thorine du thorite. On dissout le minéral dans l'acide hydrochlorique, à la manière indiquée dans l'analyse; on traite la liqueur par l'hydrogène sulfuré, et on précipite la terre par l'ammoniaque. Le précipité, jeté sur un filtre et bien lavé, est dissous dans de l'acide sulfurique étendu; puis, en évaporant la dissolution à une température élevée, il se dépose un sulfate volumineux. Quand il ne reste qu'une petite quantité de liquide, on le décante; on lave le résidu salin avec de l'eau bouillante, on le presse et on le calcine; il ne reste que la terre pure.

Le liquide décanté et les eaux de lavage renferment encore de la thorine. On sature l'excès d'acide le plus exactement possible avec de l'ammoniaque caustique; on ajoute de l'acide oxalique tant qu'il se forme un précipité, et on lave ce précipité avec de l'eau légèrement acidulée par l'acide oxalique. Dans cette opération, le manganèse, le fer et l'urane restent en dissolution, et l'oxalate de thorine se rassemble sur le filtre.

Après avoir été calciné, il donne une terre d'une couleur légèrement jaunâtre, due à une petite quantité d'oxide de manganèse que la thorine retient plus opiniâtrément que tout autre corps.

La thorine peut être précipitée aussi sous la forme d'un sel double, en ajoutant au liquide du sulfate de potasse solide jusqu'à saturation. La quantité qu'on en

obtient de cette manière est plus considérable qu'avec l'acide oxalique.

On a l'hydrate de thorine en redissolvant dans l'eau froide le sulfate lavé avec l'eau bouillante ; la dissolution se fait lentement, il est vrai ; mais, en attendant convenablement, elle est complète. On précipite ensuite avec de la potasse caustique, et on lave sur le filtre. Le précipité est gélatineux comme l'hydrate d'alumine, mais il se tasse facilement. Pendant qu'on le sèche et qu'on le lave, il attire aisément l'acide carbonique. Séché à l'air, il se présente sous la forme de morceaux durs et vitreux ; mais dans le vide sur l'acide sulfurique il forme une poudre blanche. Il perd son eau par une douce calcination. L'hydrate de thorine, encore humide, se dissout sans peine dans les acides. Mais, après avoir été séché, il ne se dissout qu'avec difficulté et lentement ; et, lorsque l'eau a été chassée par la chaleur, il est entièrement insoluble dans les acides hydrochlorique et nitrique.

L'hydrate de thorine est insoluble dans les alcalis caustiques : mais dans les carbonates alcalins, même dans le carbonate d'ammoniaque, on peut dissoudre l'hydrate, le carbonate et les sous-sels de thorine. Ils ne se dissolvent que faiblement, si l'alcali est très-étendu, mais assez facilement et en grande proportion, si la solution en est concentrée.

En mettant du carbonate d'ammoniaque en contact avec une dissolution de thorine, en bouchant le flacon qui renferme le mélange, et en le chauffant jusqu'à environ + 50° C., le liquide se trouble fortement, et il se dépose beaucoup de thorine ; mais, après le refroidis-

sement, elle se redissout peu à peu, de manière que le liquide finit par devenir tout-à-fait clair. Une addition d'ammoniaque ne trouble point la dissolution ; au contraire, lorsqu'elle a été troublée par un commencement de précipitation, elle redevient transparente.

La thorine ne fond pas avec de l'alcali caustique ou carbonaté, lors même que la température est portée au rouge; aussi, après cette opération, elle ne peut se dissoudre ni dans l'acide hydrochlorique, ni dans l'acide nitrique. L'action de ces acides se borne à lui enlever les matières étrangères avec lesquelles elle peut être mêlée; ce qu'ils ne peuvent faire, quand la thorine a été calcinée seule et sans alcali. Si la terre, calcinée avec de l'alcali, est traitée par de l'eau ou par des acides, elle affecte la forme d'une masse blanche laiteuse, qui par le lavage traverse le filtre comme l'acide titanique ; ce qu'on peut empêcher en mêlant de l'acide hydrochlorique ou nitrique aux eaux de lavage.

La thorine devient dure par la calcination, et alors il est difficile d'en obtenir une poudre fine. Sa densité est plus considérable que celle de toutes les autres terres, et elle approche de celle de l'oxide de plomb. Je la trouvai de 9,402. Le poids spécifique du thorite est donc beaucoup moins fort qu'il ne devrait l'être, d'après celui de la terre isolée.

Au chalumeau, la thorine se comporte comme il suit : traitée seule, elle reste infusible et ne change pas d'aspect. Avec le borax, elle se fond lentement en verre transparent, qui reste tel par le flamber; mais le borax en peut être tellement saturé qu'il devient laiteux après le refroidissement. Le sel de

phosphore lui-même ne la rend que difficilement fusible. Elle est insoluble dans le carbonate de soude.

J'ai tâché de déterminer la composition de la thorine en décomposant sa combinaison avec l'acide sulfurique. Le sulfate précipité par l'ébullition fut dissous dans l'eau froide, et la dissolution précipitée par de la potasse caustique en léger excès. La terre, bien lavée et calcinée, pesa 0,6754 gr. La liqueur alcaline filtrée, sursaturée avec de l'acide hydrochlorique et précipitée par du chlorure de barium, a donné 1,159 gr. de sulfate de baryte. Dans une autre expérience, on obtint 1,0515 gr. de thorine et 1,832 gr. de sulfate de baryte.

Pour déterminer le nombre des atomes d'oxigène contenus dans cette terre, j'analysai le sel double de sulfate de thorine et de sulfate de potasse. 0,801 gr. de cristaux de ce sel ont perdu, en séchant sur le bain de sable, 0,0365 gr. d'eau, et sont devenus opaques et laiteux : la perte n'augmenta pas à la chaleur à laquelle l'étain fond.

Le résidu de 0,7645 gr. fut dissous dans de l'eau chaude, et précipité par l'ammoniaque caustique ; on obtint 0,265 de terre calcinée. Le liquide filtré, étant traité à la manière ordinaire, laissa 0,3435 gr. de sulfate de potasse ; ainsi la terre, combinée avec l'acide sulfurique, pesait 0,156, quantité semblable à celle qui se trouvait avec le sulfate de potasse.

Dans cette analyse, il se présente deux données pour le calcul du poids atomique, savoir, l'acide sulfurique et le sulfate de potasse. Calculé d'après le premier, il est $=851,3$; d'après le dernier, $=841,73$. Les ana-

lyses du sulfate, citées plus haut, donnent, l'une 849,664 et l'autre 836,86. Le terme moyen des quatre est =844,9; nombre qui vraisemblablement s'approche le plus de la vérité.

Cependant, puisque l'alumine et l'oxide de fer forment avec l'acide sulfurique des sels, dont l'oxigène de l'acide n'est que le double de celui des bases, et que ces sels se combinent avec le sulfate de potasse en proportion telle que la quantité d'acide sulfurique est égale dans les deux sels réunis; on se demande si c'est le même cas pour la thorine; c'est ce qui est d'autant plus possible, que le sulfate de thorine précipité par l'ébullition paraît être un sel basique. Dans ce cas, la terre renfermerait 3 atomes d'oxigène, ou moitié plus que ne l'indiquent les analyses citées. C'est pour cela que j'analysai le sel cristallisé qui se forme dans une dissolution acide de sulfate de thorine évaporée spontanément; mais j'y trouvai la base et l'acide dans la même proportion que dans la première expérience; la quantité d'eau de cristallisation était seule différente. Je mêlai alors un certain poids du sel précipité par l'ébullition avec de l'acide sulfurique; je chassai l'excès d'acide au moyen de la lampe, et je pesai le sel lorsqu'il cessa de donner de la fumée. Dans la plupart des expériences, l'évaporation de l'acide cessa à un point qui correspondait à une augmentation d'une fois et demie la quantité d'acide contenu d'abord dans le sel, mais jamais elle ne cessa exactement à ce point : la quantité de matière obtenue était tantôt moindre, tantôt plus considérable; mais, dans ce dernier cas, le sel n'était plus soluble dans l'eau. Cela prouve au moins qu'il

existe une combinaison anhydre de thorine et d'acide sulfurique.

Pour sortir de ce labyrinthe, je préparai et j'analysai une partie de chlorure de thorium anhydre ; l'analyse donna, pour le poids atomique de la thorine, 838 ; nombre qui me paraît moins exact que celui cité d'abord, parce que cette fois la terre se trouvait un peu colorée, vraisemblablement par du fer et du charbon.

Si nous considérons, comme approchant le plus de la vérité, la moyenne des résultats obtenus de l'analyse des sulfates, le poids atomique de la thorine sera $= 844,9$; et alors la thorine contient, pour 100 parties :

Thorium........	88,16 ;
Oxigène........	11,88 ;

et l'hydrate de thorine :

Thorium.......	88,25 ;
Oxigène........	11,75.

Le signe pour un atome de thorium $= 744,9$ pourrait être *Th*, celui de la thorine $\dot{Th}$, et celui pour son hydrate $\dot{Th}H^2$.

La thorine diffère des autres terres principalement par les propriétés de sa combinaison avec l'acide sulfurique, laquelle par l'ébullition laisse déposer un sel qui, en refroidissant, se redissout peu à peu en totalité. Cependant il faut remarquer que ce phénomène n'a pas lieu en présence des bases, avec lesquelles la thorine forme des sels doubles qui ne sont précipités qu'en quantité fort petite par l'ébullition.

La thorine se distingue de l'alumine et de la glucine

par son insolubilité dans la potasse caustique, dans laquelle ces deux dernières bases se dissolvent fort bien.

Elle diffère de l'yttria en ce qu'elle forme un sel double avec le sulfate de potasse, qui est insoluble dans une solution saturée de sulfate de potasse ; ce qui donne un moyen de la séparer assez exactement de l'yttria.

Elle se distingue de la zircone en ce que celle-ci, étant précipitée à chaud par le sulfate de potasse, reste presque insoluble dans l'eau et dans les acides ; elle se distingue aussi par la propriété d'être précipitée par le ferro-cyanure de potassium, qui ne peut troubler les sels de zircone.

Elle se distingue du protoxide de cérium en ne prenant pas la couleur de celui-ci, lorsqu'elle est séchée et calciné ; en ne formant pas au chalumeau un sel coloré, ni avec le borax, ni avec le sel de phosphore, soit à froid, soit à chaud, dans le cas où elle a été préalablement privée de fer.

Elle diffère de l'acide titanique, et par sa précipitation avec le sulfate de potasse, et par le caractère particulier qu'offre l'acide titanique exposé à la flamme du chalumeau.

La propriété de ne pas être précipitée par l'hydrogène sulfuré la distingue des oxides métalliques, parmi lesquels on serait porté à la placer à cause de sa pesanteur.

Les rapports que présente la thorine avec le sous-phosphate d'yttria sont les suivans : ses sels ont une saveur franchement astringente ; le sulfate cris-

tallisé, traité par l'eau, devient louche et laisse un squelette blanc de la forme des cristaux ; quelques-uns des sels de thorine sont précipités par l'ébullition, et alors ils se déposent sur le verre, sous la forme d'une croûte d'un blanc d'émail ; l'hydrate de la terre attire l'acide carbonique, pendant qu'on le dessèche ; elle est soluble dans les alcalis carbonatés, mais elle ne l'est pas lorsqu'ils sont caustiques ; tous deux sont précipités par le ferro-cyanure de potassium, etc. Mais la thorine se distingue facilement de l'yttria par les propriétés indiquées plus haut, et par celle qu'a le chlorure de thorium de ne pas être précipité à la chaleur de l'ébullition, comme cela arrive pour une dissolution de sous-phosphate d'yttria dans l'acide hydrochlorique.

3. *Thorium et soufre.* En chauffant un mélange de thorium et de soufre, il se distille d'abord du soufre, puis le métal s'enflamme dans les vapeurs de ce corps, et brûle presque avec autant d'éclat que dans l'air. Le produit est une poudre jaune, qui devient luisante en la comprimant, mais qui ne prend pas l'éclat métallique. En le calcinant dans un tube de verre ouvert, il se sublime du soufre, et il reste de la thorine (lors même que le sulfure de thorium a été chauffé jusqu'au rouge dans un courant de gaz hydrogène) ; mais il ne brûle pas avec vivacité. Mis en contact avec des acides qui contiennent de l'eau, il laisse dégager de l'hydrogène sulfuré au premier instant, mais il ne paraît pas sensiblement se dissoudre, même à une température élevée ; l'acide nitrique lui-même ne l'attaque que faiblement. Il ne change pas dans l'eau régale froide ; mais, à l'aide de la chaleur, il se

dissout sans résidu en développant de l'oxide d'azote. La solution renferme du sulfate de thorine.

4. *Thorium et phosphore.* Si l'on chauffe du thorium dans de la vapeur de phosphore, il y a combinaison et production de lumière. Le phosphure de thorium est d'un gris foncé, et doué d'un éclat métallique semblable au graphite; il n'est pas altéré par l'eau; il brûle à une température élevée, et se change en phosphate.

5. *Sels de thorium.* Les sels que forme le thorium avec les haloïdes, et à l'état d'oxide avec les oxacides, se distinguent par une saveur fortement et franchement astringente, qui ressemble beaucoup à celle du tannin; cette saveur les rapproche donc le plus des sels de zirconium. Les solutions donnent un précipité blanc avec l'acide oxalique et avec le ferro-cyanure de potassium, et elles se troublent lentement par l'action du sulfate de potasse qu'on y fait dissoudre. Ces trois réactifs les séparent de tous les autres sels purs, sauf les sels de protoxide de cérium, desquels ils diffèrent cependant en ce qu'ils donnent avec de l'alcali caustique des précipités incolores, qui ne jaunissent point à l'air. Les sels de thorine se décomposent à une haute température, et laissent, à l'état isolé, la terre qui abandonne les acides plus facilement que la zircone.

a) Sels haloïdes.

On obtient du chlorure de thorium en mêlant la thorine avec du sucre pur, en carbonisant complètement le mélange dans un creuset de platine couvert, et enfin en le calcinant dans un tube de porcelaine, et exposant la matière à un courant de chlore anhydre. La décom-

position s'opère très-lentement, le chlorure de thorium n'étant pas très-volatil; presque toujours la plus grande partie du chlorure se dépose à l'endroit où le tube cesse de rougir; c'est pour cela qu'il ne faut pas pousser jusqu'à ce point la masse qui doit être décomposée si l'on désire la bien séparer. Le chlorure de thorium se dépose sous la forme d'un anneau blanc, épais, demi-fondu et cristallin, devant lequel il y a quelques écailles détachées. Pendant l'opération, le chlore est suivi d'une fumée blanche qui se dépose dans un récipient de verre adaptée au tube de porcelaine. Elle y forme une masse non cristalline qui ne se dissout dans l'eau qu'en partie, et qui laisse sur le verre de la thorine transparente, qui ne peut être enlevée par l'eau, et qui, après qu'on a séché le verre, se trouve si fortement attachée, qu'on pourrait croire que le verre en a été attaqué; elle n'est ôtée que par l'acide sulfurique concentré; ni l'acide hydrochlorique, ni l'acide nitrique ne peuvent la dissoudre. Ce phénomène paraît provenir de ce que le chlorure de thorium déposé en poudre est transformé en un sel basique par l'effet de l'humidité de l'air au moment qu'il en a le contact; mais je ne conçois pas pourquoi la terre, séparée par l'eau, acquiert le même état d'insolubilité que par la calcination.

Le chlorure de thorium s'échauffe fortement avec l'eau, et s'y dissout complètement lorsqu'on en a pris la partie compacte et demi-fondue pendant l'opération.

L'hydrate de thorium est aisément soluble dans l'acide hydrochlorique; la dissolution, étant concentrée jusqu'à un certain point, se prend en une masse cristal-

lisée en rayons, surtout si l'acide se trouve en excès, ce qui diminue la solubilité du sel. Si on l'évapore à siccité à une douce chaleur, on a une masse saline déliquescente qui, même dans un air sec, ne peut ni se cristalliser, ni se dessécher. En chauffant plus lentement cette masse, elle se décompose; il se produit de la thorine, et il se développe de l'acide hydrochlorique. Le chlorure de thorium aqueux se dissout dans l'acide hydrochlorique concentré, quoique moins facilement que dans l'eau; le chlorure de zircone, au contraire, est presque insoluble dans l'acide hydrochlorique. Le chlorure de thorium se dissout facilement dans l'alcool.

Le chlorure de thorium se combine avec le chlorure de potassium, et forme ainsi un sel double très-soluble dans l'eau et presque déliquescent, qui peut être séché et calciné dans un courant de gaz acide hydrochlorique; il se sublime un peu de chlorure de thorium; une autre petite quantité est décomposée par de l'eau qui était encore retenue, mais la plus grande partie reste sans altération. Je profitai de cette propriété pour réduire du thorium à l'aide du potassium (1). Le sel double peut être obtenu en cristaux quoique très-irréguliers à cause de leur grande solubilité.

Le bromure de thorium s'obtient en dissolvant l'hydrate de thorine dans l'acide hydrobromique. La dissolution, qui renferme un excès d'acide, est abandonnée

---

(1) Un essai, fait dans le but d'obtenir de la même manière du chlorure de potassium et d'aluminium, manqua totalement, parce qu'il ne resta indécomposée qu'une très-petite partie de chlorure d'aluminium.

à l'évaporation spontanée. Il reste une masse tenace et gommeuse qui, par la décomposition de l'acide en excès, se colore en jaune de feu foncé, et qui ne perd pas cette couleur à 30°, par une exposition de plusieurs jours au soleil (1); si l'on ajoute un peu de bromure de potassium, il se forme un sel double, et alors le brome se dissipe aussitôt.

---

(1) J'ai essayé de déterminer la cause de cette coloration, et j'ai trouvé qu'elle provenait d'une propriété que l'iode possède au plus haut degré, le brome à un moindre, et que le chlore n'a pas du tout; c'est la propriété de donner des degrés de combinaisons supérieurs à ceux qui correspondent aux oxides. L'iode les forme avec les bases les plus fortes, le potassium et le sodium; il y a aussi des degrés supérieurs d'iodures de calcium et de magnésium, etc., qui sont très-solubles, qui cristallisent et qui se réunissent avec l'hydrate de la terre en combinaisons basiques insolubles. Ces combinaisons, délayées avec beaucoup d'eau, se décomposent et abandonnent la terre. Le brome ne forme de ces combinaisons supérieures qui se décomposent dans l'eau, qu'avec des métaux basiques plus faibles, en commençant par le bromure de calcium. L'hydrate de calcium, traité avec un excès de brome et évaporé dans le vide sur de la potasse caustique desséchée, donne une masse solide, d'un rouge de cinabre, qui se décompose dans l'eau en précipitant une poudre jaune, et en formant une liqueur blanchâtre qui cependant ne tarde pas à perdre sa couleur, et en même temps sa propriété de blanchir. On se procure d'une manière analogue le brômure de thorium de couleur jaune de feu; combinaison chimique de brome et de bromure de thorium neutre.

Le fluorure de thorium est insoluble dans l'eau et dans l'acide hydrofluorique. On le prépare en dissolvant l'hydrate de la terre dans cet acide. Si on évapore l'excès d'acide après qu'il s'est clarifié, il n'y a pas à peine de résidu. Le fluorure de thorium est une poudre lourde, d'un blanc d'émail, qui n'est pas altérée à une température élevée, et que le potassium ne décompose qu'incomplètement.

Le fluorure de thorium et de potassium est un sel insoluble dans l'eau, qui se précipite si l'on mêle ensemble un sel de thorine et du fluorure de potassium. La chaleur ne l'altère point, et le potassium en réduit du thorium, mais sans le moindre développement de lumière.

On aura du ferro-cyanure de thorium si l'on introduit un sel de thorine qui ne renferme pas de l'acide en excès, dans une dissolution de ferro-cyanure de potassium. La moindre trace de thorine se fait reconnaître par ce moyen. Le précipité est blanc d'émail et lourd ; les acides le dissolvent, et les alcalis en séparent l'hydrate de thorine. Le ferro-cyanure rouge de potassium ne trouble pas les sels de thorine.

b) Oxisels.

Sulfate de thorine. Pour obtenir ce sel, on pulvérise de la thorine calcinée, et on l'introduit dans un mélange de parties égales d'acide sulfurique et d'eau, puis on évapore lentement l'eau, et on chasse l'excès d'acide par une douce chaleur. Le résidu salin a l'aspect terreux ; il se dissout aussitôt dans l'eau froide ; mais si la quantité d'eau est si petite que le sel s'é

chauffe avec elle, il faut plus long-temps pour le dissoudre.

La dissolution abandonnée à l'évaporation spontanée à une température basse, laisse déposer des cristaux transparens, et, en dernier lieu, il reste des eaux-mères très-acides qui ne contiennent presque rien que de l'acide sulfurique, et qui ne sont précipitées qu'à peine en saturant avec de l'ammoniaque.

Le sel cristallisé est du sulfate neutre de thorine, formant des cristaux rhomboédriques. Ceux-ci ne s'altèrent pas à la température et à l'humidité ordinaires de l'air; mais, dans un air très-sec et chaud, ils deviennent blancs de lait, sans perdre leur cohérence. Ils renferment 29,4 pour cent d'eau, dont l'oxigène est cinq fois plus grand que celui de la terre; en s'effleurissant, ils perdent les trois cinquièmes de cette quantité d'eau. Ce sel partage avec le sulfate d'yttrium la propriété de se dissoudre si lentement dans l'eau, qu'il peut y rester long-temps sans que les arêtes aiguës des cristaux s'arrondissent visiblement. A l'état de poudre, il se dissout plus facilement, et peu à peu l'eau en prend une quantité très-considérable. Si l'on verse dessus de l'eau chaude, les cristaux perdent leur transparence et deviennent d'un blanc de lait; et, si l'on chauffe jusqu'à l'ébullition, il se dépose autour des cristaux des nuages blancs, qui, par le refroidissement, se dissolvent avec les cristaux. Une dissolution très-étendue de ce sel que l'on chauffe jusqu'à l'ébullition, commence à devenir opaline; mais le liquide, étant dans un vase plat, il redevient limpide pendant qu'on souffle dessus. Ce phénomène s'explique par la propriété du sel, de perdre une partie de

son eau de cristallisation à une température un peu plus élevée, dont je n'ai pas déterminé le degré, parce qu'il diffère selon que la dissolution est plus ou moins concentrée; des cinq atomes d'eau, il n'en conserve que deux, et cette nouvelle combinaison, qui est extrêmement difficile à dissoudre dans l'eau, se précipite jusqu'à ce qu'elle ait repris les trois atomes d'eau. Elle peut donc être lavée sans perte considérable avec de l'eau, dont la température est plus élevée que celle à laquelle elle passe de $\dot{Th}\dddot{S}+5\dot{H}^2$ en $\dot{Th}\dddot{S}+2\dot{H}^2$.

Si l'on évapore une dissolution de sulfate de thorine à une température qui s'élève jusqu'à 25° c., elle commence, à un certain état de concentration, par déposer une masse blanc de neige, presque lanugineuse et très-volumineuse, qui n'est autre chose qu'un amas de cristaux très-fins, flexibles et microscopiques du sel susdit, qui se précipite par l'ébullition, et dont la formation n'est pas empêchée par un excès d'acide. Il se dissout lentement dans l'eau froide, surtout si la quantité en est petite, et ordinairement il reste une lame demi-transparente et cristalline, qui a l'apparence d'être le résultat d'une décomposition, mais qui finit par se dissoudre sans résidu. Le sulfate de thorine est insoluble dans l'alcool, qui le précipite de sa dissolution aqueuse. Si l'on précipite à froid, on a le sel avec 5 atomes d'eau; mais, en faisant bouillir la liqueur alcoolique, on n'obtient que le sel avec 2 atomes d'eau.

La différence entre ces deux sels est analogue à ce que M. Mitscherlich a démontré pour plusieurs sels cristallisés, qui, à une certaine température, prennent une

quantité déterminée d'eau ; mais qui , à une autre température, prennent ou une quantité plus grande ou plus petite. Ces sels contiennent pour cent parties :

Acide sulfurique.	26,260	1 at.	31,90	1 at.
Thorine........	44,273	1	53,78	1
Eau...........	29,467	5	14,32	2

J'ai parlé, dans ce qui précède, d'un sel acide anhydre que la thorine paraît former, et m'a fait douter si le résultat sur le poids atomique de la terre obtenu par l'analyse des sulfates était bien sûr.

Un gramme de sulfate de thorine précipité par l'ébullition et séché à l'air à + 24°, fut mêlé dans un creuset de platine pesé avec de l'acide sulfurique distillé; puis on évapora sur une lampe à esprit-de-vin jusqu'à ce que toute la fumée de l'acide qui se volatilisait eût disparu ; alors le sel pesa 1,055 gr. ; par conséquent il avait encore pris 19,77 pour cent, ou un peu plus que la moitié de l'acide sulfurique que d'abord il avait renfermé. Dans un autre expérience avec 1,192 gr. de sulfate de thorine, préparé d'une manière semblable, on a obtenu 0,6345 gr. de terre, résultat qui s'accorde à peu de chose près avec $\dot{Th}^2 \dddot{S}^3$; mais il n'y a pas de doute qu'ici il ne se soit formé du sel neutre, qui n'est dissous qu'avec difficulté. Divers autres essais me donnèrent toujours des résultats variables, parce que le point où l'évaporation de l'acide sulfurique cesse, ne se laisse guère observer avec certitude. Dans tous les cas, ces expériences me paraissent propres à démontrer qu'il y a un sel acide anhydre qui probablement renferme deux fois

autant d'acide qu'en contient le sel neutre, et qui a la propriété de se dissoudre complètement et en quelques instans dans l'eau froide, et puis par l'évaporation (soit spontanée, soit opérée par la chaleur), de donner le sel neutre en laissant dans les eaux-mères l'excès d'acide.

Pour savoir si la thorine peut former un sulfate avec excès de base, et pour en déterminer la composition, j'ai mêlé une solution de sulfate de thorine avec une quantité d'ammoniaque caustique plus petite qu'il n'en fallait pour précipiter la terre. Le précipité, qui d'abord se redissolvait, était très-gélatineux et demi-transparent. En le lavant, je n'ai pas remarqué que les eaux de lavage, après avoir été évaporées, eussent la propriété de tacher; pourtant elles étaient troublées par le chlorure de barium. J'ai analysé une partie du précipité, qui m'a donné, pour 100 parties de thorine, 68 de sulfate de baryte. Puis on continua quelques heures à laver avec de l'eau bouillante, qui prenait sans cesse une trace d'acide sulfurique. Alors le résidu ayant été analysé de nouveau, il donna, pour 100 parties de thorine, 50 de sulfate de baryte. Il paraît suivre de là que, pendant le lavage, l'eau décompose ce sel, qu'elle enlève l'acide et qu'il se forme de l'hydrate de thorine.

Sulfate de thorine et de potasse. En ajoutant à une dissolution de thorine du sulfate de potasse à l'état solide, il n'y a pas de réaction instantanée; mais peu à peu le liquide commence à se troubler, et à mesure que le sel se dissout, on voit se déposer dans le liquide et sur les parois du verre une poudre cristalline d'un blanc de neige; c'est le sel double. Quand la solution du sel de

thorine est neutre et très-concentrée, la totalité de la thorine n'est plus alors précipitée, parce que le sulfate de potasse finit bientôt par se couvrir d'une couche mince du sel double ; en remuant, on peut, à la vérité, le séparer, sans cependant qu'on puisse jamais obtenir un précipité complet. C'est ce qui arriva dans l'analyse décrite plus haut.

Au contraire, si on emploie une solution de sulfate de potasse saturée à la température de l'ébullition et encore chaude, et si l'on en ajoute tant qu'il se forme un précipité, on a après le refroidissement un liquide entièrement exempt de thorine, dans le cas même qu'il contient un excès d'acide : ce sel est complètement insoluble dans une solution saturée à froid de sulfate de potasse. Il se dissout avec difficulté dans l'eau froide, mais assez facilement et abondamment dans l'eau chaude. Si l'on en abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, il se forme des cristaux incolores et transparens que j'ai obtenus une fois en prismes rectangles quadrilatères, maclés par leurs pans en forme de croix. Ordinairement les cristaux ont été trop petits pour déterminer plus exactement leur forme.

Si l'on fait bouillir la solution aqueuse de ce sel dans un vase de platine, le métal se couvre de thorine en peu de temps, et il se dépose un sel basique insoluble dans l'eau. Cependant cette décomposition ne s'opère que jusqu'à un certain point, et le dépôt se dissout aussitôt dans les acides. Le sel est insoluble dans l'alcool. Il renferme de l'eau de cristallisation qui se dégage à une chaleur peu élevée, et qui laisse les cristaux blancs de lait et opaques ; il ne change pas à l'air : il consiste en

Acide sulfurique.	39,312	$\left.\right\} = \dot{K}\dddot{S}+\dot{Th}\dddot{S}+\dot{H}^{2}$.
Potasse.........	13,138	
Thorine.........	33,139	
Eau............	4,412	

Je n'ai pu produire une combinaison de ces corps en une autre proportion. Du sulfate acide de potasse et de la thorine, fondus ensemble, donnent le même sel ; mais, pendant la fusion, il ne se dissout pas dans un excès de sel acide, comme, par exemple, on le remarque avec la zircone, avec l'acide tantalique, avec l'acide titanique, etc.

Le nitrate de thorine est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool. A l'air, il conserve la consistance de sirop et un état demi-fluide. Séché sur l'acide sulfurique dans un espace fermé, il se prend en une masse cristalline.

Le nitrate de potasse et de thorine se dissout aisément dans l'eau. Evaporé spontanément jusqu'à consistance de sirop, il se prend tout-à-fait en une masse de cristaux radiés. Il est soluble dans l'esprit-de-vin.

Le phosphate de thorine est insoluble même dans un excès d'acide phosphorique ; il se précipite à l'état de flocons blancs, qui ne fondent qu'avec peine au chalumeau.

Le borate de thorine est un précipité blanc floconneux, insoluble dans un excès d'acide borique.

Le carbonate de thorine est précipité par les carbonates alcalins, pendant qu'il y a développement d'acide carbonique libre. Le précipité est un sel basique dont je

n'ai pas examiné de plus près la composition. Il est insoluble dans de l'eau saturée d'acide carbonique. L'hydrate de la terre attire l'acide carbonique de l'air; et à cause de cette propriété, après qu'on l'a séché lentement dans l'air, il se dissout avec effervescence dans les acides; c'est ce qu'on ne remarque pas lorsqu'il a été séché sur l'acide sulfurique dans le vide.

L'arséniate de thorine est insoluble dans l'eau et dans l'acide arsénique. On le précipite en forme de flocons blancs d'une dissolution neutre, aussi bien que d'une dissolution acide de thorine.

Le chromate de thorine est un précipité floconneux d'un beau jaune clair, qui, dans un excès d'acide chromique, se dissout et forme un sel acide.

Le molybdate et le tungstate de thorine sont précipités tant des sels acides que neutres formés par ces acides métalliques. Le précipité est floconneux et blanc.

L'oxalate de thorine est un précipité blanc, lourd, insoluble dans un excès d'acide oxalique. Dans les autres acides libres et étendus, il est fort peu soluble. Porté sur le filtre et lavé avec de l'eau, il ne tarde pas à passer à l'état laiteux par le filtre; on peut l'empêcher en ajoutant un peu d'acide oxalique.

L'oxalate de potasse et de thorine est aussi un précipité blanc, non soluble dans l'acide libre; il ressemble tout-à-fait au précédent, et n'en diffère que par la propriété de noircir quand on le chauffe, et en ce qu'étant mêlé avec de l'eau, après qu'on a enlevé le charbon par la combustion, il tombe en une masse blanche laiteuse, tandis que la dissolution renferme du carbonate de potasse.

Tartrate de potasse. L'hydrate de thorine se dissout dans l'acide tartrique ; on a un sel neutre, si l'on ajoute assez de base pour qu'une partie reste indissoute ; il est blanc, floconneux et peu soluble dans l'ammoniaque, qui n'en prend qu'une partie. La dissolution acide a plutôt une saveur acide qu'astringente. Après l'évaporation, elle donne un sel acide cristallisable, qui se dissout en abandonnant le sel neutre; mais cette dissolution alcoolique renferme encore de la thorine, et paraît avoir pris un sel encore plus acide. Le tartrate acide, ainsi que d'autres sels de thorine, qui sont mêlés avec de l'acide tartrique, ne sont pas précipités par l'ammoniaque caustique en excès. Pour avoir la thorine contenue dans une pareille dissolution, il n'y a pas d'autre moyen bien sûr que d'évaporer le liquide jusqu'à siccité, et de détruire l'acide tartrique par la calcination.

Le tartrate de potasse et de thorine se produit en faisant digérer le tartrate acide de potasse avec de l'hydrate de thorine et avec de l'eau. C'est un sel difficilement soluble et cristallin, qui n'est pas précipité par les alcalis, et qui, par le ferro-cyanure de potasse, ne devient qu'opalin.

Citrate de thorine. L'hydrate de thorine, traité avec l'acide nitrique, forme un sel neutre, blanc et floconneux qui est insoluble, tandis qu'un sel acide reste dans la liqueur, qui peut être évaporée jusqu'à consistance sirupeuse sans qu'elle cristallise ; elle a plutôt une saveur acide qu'astringente. Le sel neutre se dissout dans l'ammoniaque caustique aussi bien que le sel acide et sans indice de précipité. Ces deux dissolutions, évaporées, donnent une masse transparente, gommeuse, so-

luble dans l'eau. Pour en séparer la thorine, il faut donc détruire l'acide citrique, ainsi qu'il est dit pour l'acide tartrique.

Acétate de thorine. L'hydrate de thorine encore humide, mêlé avec de l'acide acétique étendu, se prend en une masse visqueuse et trouble; et si l'on verse de l'acide acétique concentré sur du carbonate de thorine, il tombe en poudre; il y a effervescence, mais il ne s'en dissout que très-peu dans l'acide. Si l'on évapore à une douce chaleur l'une ou l'autre de ces masses jusqu'à siccité ou presque jusqu'à siccité, l'acétate de thorine devient insoluble dans l'eau; en sorte qu'on peut la séparer de cette manière des autres terres, qui sont dissoutes, avec une très-petite trace de thorine, dans l'acide acétique. L'acétate est blanc d'émail et lourd; il passe par le filtre en prenant un état laiteux, si l'on n'a pas la précaution de le laver avec de l'eau contenant du sel ammoniac.

Succinate de thorine. Le succinate d'ammoniaque forme un précipité blanc, floconneux avec les sels neutres de thorine. L'hydrate de thorine, traité par une solution d'acide succinique, se convertit en un sel neutre plus compacte et d'un blanc d'émail, semblable à l'acétate. Un excès d'acide succinique ne dissout qu'une trace du sel neutre.

Formiate de thorine. L'acide formique dissout l'hydrate de thorine, et le sel cristallise pendant l'évaporation spontanée du liquide et de l'excès d'acide. Le sel cristallisé se dissout un peu dans l'alcool; il est soluble dans l'eau bouillante, sans que la dissolution se trouble pendant l'ébullition; mais il se décompose dans l'eau

froide ; la dissolution devient acide, et il reste indissoute une certaine portion du sel basique blanc. L'acide formique, dont je me suis servi pour cette expérience, avait été préparé artificiellement, d'après la méthode découverte par M. Doebereiner.

I.) Sulfo-sels.

Le thorium paraît se comporter comme l'aluminium, en sorte qu'il ne forme pas de sulfo-sels par la voie humide.

J'ai précipité du sulfate de thorine par de l'arsénio-sulfure de sulfure de sodium ; le liquide avait l'odeur de l'hydrogène sulfuré, et le précipité jaune, lavé et traité avec de l'acide hydrochlorique, a été dépouillé de thorine sans qu'il se développât de l'hydrogène sulfuré. Cela paraît indiquer que les sulfo-sels ne précipitent qu'un mélange d'hydrate de thorine et de sulfure métallique électro-négatif.

Mémoire *sur l'Hygrométrie.*

Par M. Macédoine Melloni.

Quelle est la quantité d'eau qui se trouve actuellement *dissoute* à l'état de vapeur transparente dans un volume donné d'air atmosphérique ? Les travaux de MM. Dalton et Gay-Lussac nous permettraient de résoudre cette importante question, si l'on pouvait mesurer

avec exactitude le degré d'humidité, ou, s'il est permis de se servir d'une telle expression, *le degré de saturation de l'espace.* En effet, si par un moyen quelconque nous nous sommes assurés que l'espace ne contient que le tiers de la vapeur aqueuse qui peut y exister à la température actuelle, que je supposerai par exemple de 25° c., il suffira de calculer le poids d'un litre d'air à 25°, et sous la pression de 23 millimètres qui est la force élastique de la vapeur à cette même température; les $\frac{10}{16}$ de ce poids donneront la quantité d'eau qui se trouverait réduite en vapeurs dans un espace d'un décimètre cube, s'il y avait saturation complète; prenant le tiers de cette quantité, on obtiendrait le poids de l'eau que contient réellement le décimètre cube dans les circonstances actuelles. Enfin, cette dernière valeur, multipliée par le volume proposé d'air atmosphérique en litres, donnerait évidemment le résultat cherché.

Ainsi toute la difficulté consiste à déterminer le degré de saturation de l'espace. On a essayé d'atteindre ce but au moyen des hygromètres fondés sur l'affinité des corps pour la vapeur aqueuse; mais de tels instrumens, qui furent variés à l'infini, ne pouvaient être employés avec confiance dans ces sortes de recherches, parce qu'ils manquaient d'une qualité essentielle, *la comparabilité.* Saussure inventa l'hygromètre à cheveu, et dès-lors la solution du problème devint possible. Cet illustre physicien s'en occupa avec ardeur, ses expériences furent nombreuses et très-variées; mais sa méthode était si peu susceptible d'exactitude, la science des vapeurs si peu avancée à son époque, qu'il fut conduit à des

résultats fort erronés. Nous devons à M. Gay-Lussac, l'un des fondateurs de l'hygrométrie, la découverte du premier procédé propre à fixer les rapports qui existent entre les degrés des hygromètres et les quantités de vapeur plus ou moins grandes qui se trouvent éparses dans l'atmosphère.

Les sels et les acides étant dissous dans l'eau, ont la propriété de retarder l'ébullition de ce liquide : une solution saline ou acide doit donc, d'après la loi bien connue de Dalton, émettre à la température ordinaire des vapeurs douées d'une force élastique moindre que celle de la vapeur qui émane de l'eau pure à la même température. D'ailleurs, si l'on fait évaporer toute l'eau de la solution, on en retire la quantité totale de la substance dissoute : donc l'eau qui contient le sel ou l'acide, ne fournit que des vapeurs purement aqueuses.

Cela posé, que l'on introduise dans un espace fermé, une solution saline fournissant des vapeurs dont on ait mesuré la tension à la température où l'on opère : supposons la valeur de cette tension égale à un quart de la force élastique totale. Si on a un second récipient fermé où l'on ait introduit de l'eau pure, il est clair, d'après ce que nous avons dit, que les deux espaces superposés aux liquides, se trouveront bientôt remplis de vapeur purement aqueuse, dont les densités auront entre elles le rapport de $\frac{1}{4}$ à 1 : car, à la même température, les tensions de différentes quantités d'un même fluide élastique sont proportionnelles aux densités. Mais le dernier récipient renferme toute la quantité de vapeur dont il est susceptible, à la température actuelle ; donc l'autre n'en contiendra qu'un quart, c'est-à-dire que dans ce

récipient le degré de saturation ne sera qu'un quart de l'humidité extrême.

De même, on obtiendrait un degré de saturation qui serait la moitié ou le tiers de l'humidité extrême, si la force élastique de la vapeur employée était la moitié ou le tiers de la tension totale.

Il suffira donc de placer successivement un même hygromètre dans ces espaces fermés qui contiennent les vapeurs des solutions, et de l'y laisser jusqu'à la parfaite immobilité de l'aiguille : les degrés que marquera alors l'hygromètre, comparés avec les tensions respectives des vapeurs, donneront les rapports cherchés.

Tel est, en peu de mots, l'ingénieux procédé imaginé par M. Gay-Lussac. Cet habile physicien s'en servit pour trouver les degrés de l'hygromètre à cheveu, correspondant à 9 degrés différens d'humidité, et M. Biot en déduisit, par le calcul, une table générale pour tous les points de l'échelle hygrométrique.

Cependant les résultats du calcul ne sont pas toujours d'accord avec l'expérience : on y trouve des écarts qui surpassent quelquefois 2°,5 de l'hygromètre. Ces écarts, dit M. Biot (*Traité de physique expérimentale et mathématique*, t. II, p. 205), ne sauraient s'éviter « dans « les indications individuelles d'un instrument aussi « délicat que l'hygromètre à cheveu, et ce ne serait que « par une *répétition très-multipliée* des observations, « qu'on pourrait espérer de les faire disparaître. »

D'ailleurs neuf observations sont-elles suffisantes pour fixer, au moyen du tracé graphique, toutes les positions de l'aiguille comprises entre 0 et 100? Enfin M. Gay-Lussac a fait ses expériences à la température

de 10° ; et si les rapports entre les degrés de l'hygromètre et l'humidité plus ou moins grande répandue dans l'espace, changent avec la chaleur, comme tout porte à le croire, la table hygrométrique ne peut servir que pour cette seule température.

Les expériences fondamentales sur lesquelles est basée la table de M. Biot avaient donc besoin d'être reprises et *répétées plusieurs fois* à des températures différentes, et peut-être étendues à quelque autre point de l'échelle hygrométrique. Mais, si l'on pouvait trouver ces nouveaux rapports entre les degrés d'humidité et ceux de l'hygromètre par un procédé différent de celui qu'a employé M. Gay-Lussac, il est hors de doute qu'on devait le préférer ; car un résultat obtenu plusieurs fois par la même manière d'opérer n'acquiert jamais ce caractère de certitude que lui donne une seule coïncidence avec le résultat d'une nouvelle méthode.

Ces explications étaient nécessaires pour justifier en quelque sorte l'idée que j'ai eue de reprendre une question déjà résolue en partie par l'un des plus grands physiciens de l'époque, et de la traiter par une méthode différente. J'entre dans mon sujet.

Imaginons deux baromètres plongés dans la même cuvette, que je supposerai d'une grande profondeur : l'un de ces baromètres est de la grosseur ordinaire ; l'autre se compose d'un grand et long tube, ayant à sa partie supérieure une garniture en fer, munie d'un robinet. Imaginons, en outre, un hygromètre renfermé dans une boîte métallique qui porte un verre pour observer les mouvemens de l'aiguille, et une monture à robinet

au moyen de laquelle on puisse l'adapter exactement sur la garniture en fer du grand baromètre.

Que l'on ôte de la boîte tout l'air qui s'y trouve contenu, qu'on la visse ensuite sur le grand baromètre, et que l'on ouvre les robinets; la communication entre le récipient de l'hygromètre et le tube barométrique sera établie, mais la hauteur du mercure dans son intérieur ne changera pas, et sera encore égale à celle du même liquide dans le baromètre ordinaire qui est placé à côté de lui.

Introduisons de l'eau sous le grand tube jusqu'à ce que tout l'espace vide supérieur soit complètement saturé d'humidité; la colonne liquide de ce tube s'abaissera de toute la tension de la vapeur à la température où l'on opère. Pour fixer les idées, supposons cette tension de 20 millimètres : la différence de niveau entre les deux colonnes barométriques deviendra donc de 20 millimètres.

Soulevons maintenant peu à peu tout l'appareil composé de la boîte et du tube à robinet; la chambre barométrique augmentera nécessairement; la vapeur, étant forcée à se dilater dans un plus grand espace, diminuera sa propre tension, et la différence des deux colonnes deviendra moindre.

Or, il est clair que, lorsque cette différence ne sera plus que 10 millimètres, l'espace occupé par la vapeur sera double du primitif, et que par conséquent dans la boîte il n'y aura que la moitié de la vapeur qui s'y trouvait dans l'état de saturation complète. Lorsque cette différence sera de 5 millimètres, l'espace occupé par la vapeur sera quatre fois plus grand, et la quantité de ce

fluide dans la boîte quatre fois plus petite ; et ainsi de suite.

Consultant donc l'aiguille de l'hygromètre dans ces différens cas, on aura la solution du problème qui nous occupe, c'est-à-dire que l'on connaîtra les rapports entre les degrés d'humidité et ceux de l'hygromètre.

Il est presque inutile de faire observer que ces rapports, quoique obtenus dans un espace vide, serviront également pour l'humidité de l'atmosphère, car il est bien démontré maintenant que la vapeur aqueuse possède absolument la même tension et la même densité dans le vide et dans l'air. La seule différence, c'est que dans l'air et dans la plus grande partie des gaz, la vapeur se forme avec lenteur, et ne se répand pas toujours de la même manière dans tous les points de la masse lorsqu'on fait varier le volume, à cause de la résistance que lui opposent les corps gazeux, tandis que dans le vide elle se développe avec une très-grande rapidité, et se distribue à l'instant même dans toute la capacité de l'espace soit en se dilatant, soit en se condensant. Mais cette propriété de la vapeur dans le vide ne peut être que très-avantageuse à notre but, puisque non-seulement nous pouvons obtenir en peu de temps un grand nombre de résultats, mais vérifier encore à chaque instant si l'hygromètre, en retournant à l'humidité initiale, indique toujours le même degré de son échelle, opération qui rendra certainement les observations plus exactes et plus complètes (1).

---

(1) On pourrait objecter que si le degré d'humidité change instantanément en faisant varier le volume de la chambre

Le procédé que je viens de décrire est très-simple ; plusieurs obstacles en rendaient l'exécution assez difficile. D'abord, il était nécessaire que la capacité de la boîte qui doit contenir l'hygromètre fût très-petite par rapport au tube à robinet, afin de ne pas donner à ce tube une grosseur et une longueur démesurées, ce qui aurait été très-incommode dans les expériences où il s'agissait de produire un haut degré de sécheresse.

A cet effet on pouvait construire un fort petit hygromètre, et faire en sorte que la boîte en suivît exactement le contour, en laissant seulement à l'aiguille la liberté de se mouvoir. Mais, quoique les artistes prennent souvent cette liberté (1), on ne saurait dimi-

---

barométrique, le cheveu pourrait fort bien ne pas se mettre instantanément en équilibre hygrométrique avec le nouveau degré de saturation. Cela est vrai ; mais je répondrai que Saussure avait déjà observé, par le moyen de la machine pneumatique, que les variations de l'hygromètre dans un espace vide, se font avec une extrême rapidité. Nous verrons plus tard que cette observation est confirmée par le nouvel appareil hygrométrique.

(1) Les changemens de dimension ne sont pas les seuls que l'on fasse subir à l'hygromètre à cheveu : il y a plusieurs fabricans qui se permettent aussi d'en altérer les proportions, et même d'en supprimer tout-à-fait quelques parties. J'ai vu des hygromètres dont la poulie n'avait qu'une seule gorge, d'autres qui manquaient de la vis de rappel ; d'autres enfin où le cheveu ne se conservait tendu vers l'humide que par le moyen d'un poids, non pas suspendu à la circonférence de la poulie, mais fixé dans le prolongement même de l'aiguille

nuer les dimensions de l'hygromètre de Saussure sans tomber dans de graves inconvéniens ; car, si l'on prend un cheveu très-court, les petites variations de l'instrument deviennent presque insensibles, et si l'on donne à la poulie un fort petit rayon, la partie du cheveu qui en embrasse la circonférence perd de sa flexibilité, et peut en conséquence imprimer une fausse direction à l'aiguille, « parce que le cheveu, roulé pendant long-temps au- « tour d'un trop petit cylindre, dit Saussure (*Essai*

---

au-delà du centre de rotation. Je ne dirai rien de la manière dont plusieurs d'entre eux sont travaillés, car il y en a qui sortent des premiers ateliers, et ont toutefois l'axe de l'aiguille formé par un simple fil de laiton qui porte encore à ses extrémités les empreintes de la tenaille. Interrogez les propriétaires sur la graduation ; l'on vous répond presque toujours qu'elle était déjà tracée lorsqu'on a fait l'acquisition de l'instrument. Et puis on se plaint du peu d'accord que l'on observe entre les indications des hygromètres de Saussure ! Pictet a bien raison de dire que « cet admirable instrument « est tombé entre les mains d'artistes ignorans et maladroits « qui lui ont fait perdre, par leur faute, la confiance qu'il « aurait méritée s'il fût resté tel qu'il était dans l'origine. » (*Biblioth. univ.*, t. XXVII, sc. et arts, p. 24.) Je ne connais pas d'hygromètres mieux confectionnés que ceux de MM. Paul de Genève. C'est en les imitant avec la plus scrupuleuse exactitude, en suivant soi-même les opérations nécessaires pour préparer les cheveux et obtenir la graduation, que l'on pourra se procurer des hygromètres qui posséderont réellement toutes les excellentes qualités qui leur sont attribuées par Saussure, Pictet et les autres physiciens qui ont fait des expériences soignées avec cette sorte d'instrumens.

« *sur l'hygromètre*, page 35), contracte une raideur « qui devient difficile à surmonter ». C'est pourquoi l'auteur conseille de ne pas donner moins de deux lignes de rayon à la poulie de son hygromètre.

Adoptant une telle dimension, le cheveu doit avoir au moins 10 pouces de longueur, afin de rendre visibles les quatrièmes ou les cinquièmes parties du degré de l'échelle, fractions qui sont quelquefois nécessaires dans les expériences délicates.

Il fallait donc conserver ces mesures ; mais une partie du cadre que porte l'instrument, le crochet supérieur pour le suspendre, la double pince qui sert à fixer la poulie pendant le transport, pouvaient se supprimer sans nuire à l'exactitude de l'appareil : je les supprimai en conséquence, et l'hygromètre modifié de cette manière prit l'aspect représenté par la figure 1. La seule différence essentielle avec les hygromètres portatifs, construits par MM. Paul (fig. 2), consiste dans la pièce destinée à soutenir l'extrémité supérieure du cheveu. La pince *p*, qui porte le cheveu, est fixée, dans l'instrument de M. Paul, sur la partie saillante du demi-cylindre *l*, qui peut monter ou descendre lentement sans tourner sur son axe au moyen de la vis de rappel *m*, *n*. Dans le mien, elle est placée sur la pièce *q*, au travers de laquelle passe le demi-cylindre lui-même, qui se trouve réellement renversé et fixé par son extrémité libre au sommet de la colonne *S* ; la vis *n* et son écrou *m* prennent alors une position inverse, et la pièce *q*, qui est fixe dans l'hygromètre de la figure 2, devient mobile. On obtient par là le même mécanisme : on fait monter ou descendre sans le moindre mouvement de rotation la pince *p* en tour-

nant l'écrou *m*, et l'on a l'avantage que, les différentes pièces étant presque disposées dans la même verticale avec le soutien *S*, le tout peut facilement s'introduire dans un cylindre que j'ai fait souder à la boîte de l'hygromètre. Cette dernière enveloppe le reste de l'instrument ; elle est ouverte inférieurement, et soudée à la partie centrale d'une pièce circulaire, qui peut se visser exactement sur une autre pièce de même forme, percée dans son centre, et portant en dessous le robinet et la vis de communication. Un verre coupé en arc de cercle rend visibles les divisions de l'instrument et l'extrémité de l'aiguille, et par le moyen d'un thermomètre très-sensible dont le bulle pénètre dans la boîte, on peut juger de la température interne. La figure 3 représente l'hygromètre modifié renfermé dans sa boîte.

Quant à la bonté de l'instrument que j'emploie, je crois n'avoir rien à me reprocher. Trois hygromètres ordinaires ont été construits simultanément avec le plus grand soin, montés et gradués avec toutes les précautions qui se trouvent si bien décrites dans l'excellent ouvrage de Saussure. Ces trois instrumens unis à l'hygromètre modifié vont parfaitement d'accord, surtout quand on les fait passer dans le même vase, après qu'ils ont séjourné pendant quelques minutes dans l'humidité extrême, circonstance préalable qui semble nécessaire pour leur donner précisément le même degré de mobilité.

Passons au grand baromètre à robinet. Afin de manier plus facilement cet appareil, et éviter en même temps l'emploi d'une quantité notable de mercure, je le composai de deux tubes de diamètres fort différens, réunis

par une de leurs extrémités au moyen d'une pièce en fer; le plus grand de ces tubes, qui a 22 lignes de diamètre et 25 pouces environ de longueur, est muni à l'autre extrémité d'un anneau en fer, sur lequel on peut visser la garniture qui porte le robinet et l'écrou destinés à recevoir la vis de la boîte qui contient l'hygromètre; l'autre a les dimensions des tubes ordinaires de baromètre; il est ouvert par les deux bouts, mais on peut fermer à volonté son extrémité libre en vissant sur un bout de tuyau en fer qui s'y trouve mastiqué un petit bouton du même métal.

Une forte colonne en bois pose sur une large base carrée, munie de quatre grosses vis de callage. Elle contient, dans son intérieur, une règle métallique *A* (fig. 4), qui en porte une autre *B* fixée à angle droit sur sa ligne moyenne longitudinale, et dentée le long de son arête libre. Deux branches horizontales *C*, *D*, terminées par des anneaux, partent de la règle *A*, dont une, l'inférieure, est deux fois repliée à angle droit dans un même plan vertical. Ces branches, qui sortent de la colonne par une fente longitudinale pratiquée à sa face antérieure, servent à retenir les deux extrémités du gros tube *E* du baromètre; le petit tube *F* pend librement au-dessous de l'anneau inférieur.

L'axe d'une roue *G*, dont les dents engrènent avec ceux de la règle *B*, pose sur deux soutiens placés à la partie postérieure de la colonne, et porte une manivelle *H* au moyen de laquelle on fait mouvoir dans la verticale les règles et le système des deux tubes.

La cuvette est formée d'un large récipient carré *I* en fer, de trois pouces environ de hauteur; deux crochets

la tiennent appuyée contre la face antérieure de la colonne. De son centre part un tuyau *K* de même métal, fermé à sa partie inférieure, et fixé solidement sur la grande base de l'appareil. Les dimensions de ce tuyau sont telles que, dans le plus grand abaissement du baromètre, le petit tube *F* se trouve entièrement logé dans son intérieur : dans la plus grande il en sort tout-à-fait.

Cela posé, voici comme je construis le baromètre. Après avoir fermé l'extrémité inférieure du petit tube *F*, je le fais descendre dans le tuyau *K*, que je remplis de mercure ainsi qu'une partie de la cuvette. J'ôte ensuite la pièce à robinet *M*, et j'introduis en *E* un troisième tube *P* (fig. 5) de 3 à 4 lignes de diamètre, dont les deux extrémités sont ouvertes, mais de figures différentes : l'une d'elles a la forme d'un entonnoir, l'autre d'un bec suffisamment effilé pour pénétrer d'un demi-pouce environ dans l'ouverture supérieure du tube *F*. Je passe un fil de fer dans les deux tubes *P* et *F*, et je commence à verser du mercure par l'entonnoir. En agitant le fil, ce liquide descend d'abord dans le petit tube, passe ensuite dans le grand, et finit par remplir tout l'appareil. Alors je retire le tube *P*, je remets en place la pièce *M*, et l'ayant remplie de mercure par l'ouverture supérieure, je ferme le robinet. Au moyen de la manivelle, je fais monter le système jusqu'à ce que le petit tube *F* soit entièrement sorti du tuyau *K*, et j'ouvre son extrémité inférieure en la tenant plongée dans le liquide du récipient *I*. Le liquide quitte le sommet du tube, et descend peu à peu dans la cuvette : le baromètre est formé. On peut rendre son espace vide plus ou moins grand en changeant la position de l'appareil barométrique : si on

le tient à la hauteur actuelle, le vide se produit dans toute la longueur du grand cylindre.

L'utilité de la pièce auxiliaire à entonnoir est patente : cette pièce sert d'abord à introduire le fil de fer dans le petit tube ; elle empêche ensuite que l'air ne se fixe entre les gouttelettes de mercure qui s'attacheraient infailliblement aux parois du gros tube si l'on versait le liquide directement par l'ouverture supérieure ; en effet, le mercure pénètre dans ce tube comme dans un vase communiquant, et son niveau se soulève doucement en chassant devant lui l'air qui est adhérent aux parois internes.

Cependant, quoique je prisse le plus grand soin de polir intérieurement le tube, il restait toujours sur les parois quelques poils et autres petits corps microscopiques qui, ayant une grande affinité pour l'air atmosphérique, en retiennent une certaine quantité à leur surface. Ces bulles d'air, invisibles quand elles se trouvent pressées par toute la partie supérieure de la colonne liquide, se dilatent ensuite graduellement à mesure que le niveau s'abaisse, et forment enfin d'assez grosses bulles qui se détachent des parois et se répandent dans le vide. Il en résulte une dépression dans la hauteur de la colonne barométrique qui s'élève quelquefois à plusieurs lignes (1).

---

(1) Deluc croyait (*Recherches sur les modifications de l'atmosphère*, t. II, p. 12) que la plus grande partie de l'abaissement du mercure que l'on observe dans les baromètres où l'on n'a pas fait bouillir ce liquide, provenait des cendres et des grains de poussière qui sont ordinairement attachés aux parois internes des tubes, et non pas comme on

Pour me débarrasser de cet air, j'amène le baromètre à son plus grand abaissement. L'extrémité du gros tube plonge dans le mercure de la cuvette. La distance entre le niveau extérieur et le robinet est alors de 26 à 27 pouces. L'air se trouve condensé à la partie supérieure, et possède une force élastique d'un à deux pouces.

Les choses étant dans cet état, je prends un récipient d'une assez grande capacité, portant une monture à robinet semblable à celle de la boîte qui contient l'hygromètre : j'y fais le vide avec la machine pneumatique, et après

---

le croit assez généralement d'une couche d'air adhérente au verre. L'observation que je viens de décrire me semble bien confirmer l'idée du célèbre physicien de Genève, car les bulles d'air se développent seulement là où il existe de petits corps hétérogènes. Dans les places où le verre est parfaitement propre, il n'y a pas la moindre apparence d'un tel développement; et l'on ne pourrait point objecter que la vitesse de la colonne descendante ne permet pas d'observer exactement les phénomènes, car le mouvement du mercure dans le cylindre supérieur est très-lent, à cause de la grande différence qu'il y a entre les diamètres internes des deux tubes. Cette différence est telle que si, après avoir attendu que le vide se produise dans toute la longueur du gros tube, on fait descendre tout d'un coup l'appareil à son plus grand abaissement, le mercure se trouve à peine soulevé de quelques pouces dans le tube supérieur : le mouvement ascensionnel continue ensuite pendant près de deux minutes, de manière que l'on a le spectacle singulier d'une colonne liquide qui monte toute seule sans que l'on emploie ni pompe, ni aucun autre moyen propre à raréfier l'air à sa partie supérieure.

l'avoir adapté au sommet du gros tube, j'ouvre les robinets.

Les pompes de la machine pneumatique qui se trouve à ma disposition, laissent deux lignes de différence dans les colonnes liquides de l'éprouvette à siphon ; la tension finale de l'air qui reste dans le récipient sera donc de 2 lignes. Or, nous avons dit que le fluide élastique, pressé contre le sommet du baromètre, avait une tension supérieure à 1 pouce ; donc ce dernier se mêlera à l'air du récipient, le mercure s'élèvera et surpassera le robinet du baromètre ; car il est bien vrai que l'air laissé dans le récipient par la machine pneumatique augmentera en quantité, et par conséquent en force élastique ; mais la tension totale n'arrivera jamais à 1 pouce à cause du peu de masse que possède le nouveau fluide qui s'y précipite.

Que l'on ferme maintenant le robinet du baromètre, que l'on dévisse le récipient, et que l'on fasse monter l'appareil ; un espace vide se formera à sa partie supérieure, et l'on concevra aisément qu'un tel espace devra être privé d'air tout aussi bien ou mieux encore que le vide du baromètre bouillant, car la température que l'on communique à l'air pendant l'ébullition du mercure, ne lui imprime pas à beaucoup près une force ascensionnelle égale à l'effet que fait ce fluide pour entrer dans le vide de Toricelli. En effet, on triple tout au plus le volume ou la force élastique de l'air, en le soumettant à la température d'ébullition du mercure, tandis que le volume ou l'élasticité de ce fluide augmentent plusieurs centaines de fois lorsqu'on le soustrait à la pression de l'atmosphère.

Cependant, en effectuant l'expérience, je trouvais que la hauteur du mercure dans le grand tube était toujours quelque peu inférieure à celle du baromètre ordinaire. Cette différence, qui provient évidemment de la vapeur aqueuse développée par l'eau hygrométrique des parois internes, ne peut nuire en aucune manière lorsqu'on opère sur une certaine humidité ; mais il faut absolument la faire disparaître dans les opérations qui exigent un haut degré de sécheresse. On y parvient facilement de la manière suivante : après avoir fait en sorte que le vide se produise dans toute la capacité du tube supérieur, on abandonne l'expérience à elle-même pendant quatre ou cinq heures ; le voile d'eau qui reste encore adhérent au verre, étant soustrait à toute la pression des fluides élastiques dégagés pendant la première formation du baromètre, se vaporise. On revisse alors le récipient auxiliaire, où l'on a introduit préalablement du *chlorure de calcium*, et on ouvre le robinet : le peu d'air sec qui se trouve dans ce récipient se précipite dans le tube, et se mêle à la vapeur. On abaisse l'appareil ; le mélange des deux fluides entre dans le récipient supérieur où la vapeur aqueuse est bientôt absorbée. Si l'on répète cette opération une seconde et tout au plus une troisième fois, les moindres parties aqueuses se trouvent chassées de l'intérieur du tube, et l'on en a une preuve tout-à-fait concluante dans la hauteur de la colonne de mercure qui se trouve parfaitement égale à la hauteur barométrique actuelle.

Après avoir obtenu un vide parfait dans le baromètre, il fallait extraire de la boîte hygrométrique tout l'air qui s'y trouve contenu, y introduire ensuite la quantité

d'eau nécessaire pour saturer complètement de vapeur l'espace intérieur, en prenant bien garde qu'il ne restât un grand excès de liquide ; car cet excès, en s'évaporant à mesure que l'on augmente le vide barométrique au-dessous de la boîte, aurait maintenu constamment l'hygromètre à l'humidité extrême.

Ces deux opérations, qui, étant prises séparément, offrent des obstacles insurmontables, sont de la plus grande facilité lorsqu'on les fait marcher dans le même temps. En effet, que l'on introduise dans la boîte cinq à six gouttes d'eau, en les posant sur la division de l'hygromètre, afin de les rendre visibles ; qu'on la visse ensuite sur la platine de la machine pneumatique, et que l'on fasse agir les pistons. Une partie de l'air et de la vapeur dégagée du liquide sera chassée de l'intérieur de la boîte ; les gouttes d'eau fourniront une nouvelle quantité de vapeur qui sortira avec une seconde portion d'air, et ainsi de suite.

Quoique la machine pneumatique dont je me sers soit loin d'être parfaite, je dis cependant que ces extractions successives épuiseront bientôt tout l'air de la boîte, et qu'il n'y restera plus que de la vapeur purement aqueuse. Pour le bien concevoir, supposons qu'on fasse le vide dans un récipient contenant de l'air parfaitement sec : la machine pneumatique y laissera deux lignes de tension qui proviendront totalement de l'air atmosphérique interne. Si maintenant on remplit le récipient de vapeur aqueuse, il est clair qu'en faisant encore le vide, on aura de nouveau deux lignes de tension finale ; mais la plus grande partie de cette tension appartiendra à la vapeur, de sorte qu'après le second épuisement il ne

restera plus dans le récipient qu'une très-petite quantité d'air. Ce reste sera encore moindre après une troisième introduction de la vapeur, et un troisième épuisement, et deviendra bientôt tout-à-fait insensible.

On n'opère pas précisément de la même manière dans la boîte hygrométrique, puisqu'on n'attend pas que la tension interne soit parvenue au *minimum* avant d'y introduire la vapeur aqueuse : celle-ci se développe et se répand dans l'intérieur de la boîte à mesure qu'on en fait sortir l'air humide. Cependant il est clair que les conséquences sont les mêmes dans les deux cas : ainsi, après un certain temps, il ne restera plus dans la boîte qu'une quantité d'air absolument insensible, et toute sa capacité sera occupée par la vapeur aqueuse. Pour ne pas y laisser d'eau inutile, il n'y a qu'à pomper jusqu'à ce que le liquide ait disparu : alors l'hygromètre marque encore 100° ou l'humidité extrême ; mais il faut cesser de suite le mouvement des pistons, car quelques coups de plus feraient marcher l'aiguille de l'hygromètre vers la sécheresse. Ce fait, que j'ai été à même de vérifier plusieurs fois, montre que réellement dans l'instant où s'évanouissent les gouttelettes adhérentes à l'échelle de l'instrument, il n'existe point d'eau liquide dans aucune autre partie interne de la boîte (1).

Mais, afin que ces opérations réussissent complète-

(1) D'ailleurs on peut laisser sans aucun inconvénient un petit excès de liquide, quand on veut observer l'hygromètre dans les fortes humidités, et pomper jusqu'à ce que l'instrument marque 80° ou 70°, lorsqu'on veut connaître ses indications dans les grandes sécheresses.

ment, il faut introduire une substance qui ait une forte affinité pour l'eau au-dessous de la boîte, afin que la plus grande partie de la vapeur soit absorbée avant d'entrer dans les corps de pompe, car, s'il y avait beaucoup de liquide à extraire, c'est en vain que l'on ferait agir la machine lorsque, tout l'air étant sorti, il n'y aurait plus que la vapeur aqueuse dans les corps de pompe. A chaque abaissement despistons, la vapeur passerait à l'état liquide pour reparaître encore à l'état primitif pendant le mouvement contraire, et ainsi de suite, sans que la moindre quantité de ce fluide pût sortir des récipiens.

Maintenant que l'on a introduit dans la boîte hygrométrique la vapeur nécessaire à la saturation complète, sans y laisser ni air, ni liquide en excès, il ne s'agit plus que de visser ce récipient sur le baromètre, et d'ouvrir les robinets. Or, il est évident que pendant cette opération une certaine quantité d'air atmosphérique devra se loger d'abord entre les interstices de la vis, et dans le tuyau de communication, puis entrer dans l'intérieur de l'appareil.

On peut ôter aisément l'air de la vis en versant dans l'écrou un peu de mercure, car ce liquide monte lorsqu'on y plonge l'extrémité inférieure de la boîte, et chasse à mesure les couches d'air placées entre le filet saillant et la rainure. Quant au fluide atmosphérique contenu dans le tuyau de communication, il était fort difficile de s'en débarrasser entièrement; je pensai donc de le diminuer au point de pouvoir en négliger l'influence par rapport aux phénomènes que je me proposais d'examiner.

A cet effet, il aurait suffi de percer préalablement l'axe

de la vis avec une pointe extrêmement fine, mais les moindres trous que l'on peut exécuter dans une pièce métallique d'une certaine épaisseur sont encore d'un diamètre assez considérable ; c'est pourquoi je pris l'expédient de laisser dans l'axe de la vis une large ouverture, et d'y mastiquer un tube capillaire en cristal. Ce tube forme le seul tube de communication.

Par ce moyen, la quantité d'air qui reste dans l'espace compris entre les deux robinets devient tellement petite que si, après avoir fixé les différentes pièces dans les positions qu'elles doivent avoir, on établit la communication, la colonne de mercure conserve absolument la même hauteur, ou du moins elle ne s'abaisse pas de $\frac{1}{10}$ de millimètre, lors même que le vide barométrique est réduit aux moindres dimensions visibles au-dessous de la garniture.

L'appareil étant monté, comme je viens de le dire, je disposai, à côté du baromètre à robinet, un baromètre ordinaire, en le retenant dans une position fixe avec deux soutiens qui partent de la face latérale gauche de la colonne. Une échelle, divisée en millimètres et portant un vernier avec lequel on peut mesurer exactement les dixièmes parties de chaque division, fut ensuite placée verticalement de l'autre côté, et fixée à la colonne au moyen de deux bras métalliques qui sortent de la face latérale droite. Cette échelle a été construite dans l'atelier de M. Amici : elle se compose d'un prisme à quatre faces *P* (fig. 6), portant la division en millimètres ; d'une pièce quadrangulaire glissant à volonté sur le prisme, et ayant à sa face antérieure une large ouverture rectangulaire dont le bord longitudinal

droit, taillé en biseau et prolongé jusqu'à la division principale, porte le vernier qui donne les 10[mes] de millimètre; d'une troisième pièce fixée à la seconde, et formée principalement de deux anneaux à charnière qui embrassent les baromètres *A*, *B*. Ces anneaux sont fendus horizontalement des deux côtés, à la même hauteur du o de la division du vernier.

Pour avoir la tension de la vapeur dilatée, on amène d'abord la fente horizontale à l'extrémité de la colonne barométrique contenue dans le petit tube; on la fait ensuite descendre jusqu'au sommet de la seconde colonne : l'espace parcouru dans la descente donne la valeur cherchée.

L'échelle, les baromètres et toutes les parties de l'appareil sont dessinées à leurs places respectives, et avec les proportions convenables dans la figure 7.

Voici maintenant ce qui arrive lorsqu'on fait monter jusqu'à une certaine hauteur l'hygromètre et le tube à robinet.

La colonne barométrique de ce dernier tube est d'abord soulevée au-dessus du niveau du mercure dans le baromètre qui se trouve à côté : elle descend ensuite avec une vitesse qui augmente successivement jusqu'à un certain point, puis diminue par degrés, et devient presque insensible quand les deux niveaux sont très-rapprochés (1) : elle s'arrête enfin au-dessous de la co-

---

(1) Rien ne prouve mieux l'existence et la grande action du frottement entre le mercure et le verre que la diminution de vitesse de ce mouvement dont j'ai indiqué la cause dans la note de la page 52; car il est bien évident que, si les parois

lonne fixe, sans osciller sensiblement. Dans le même temps, l'hygromètre marche vers la sécheresse; l'aiguille devient stationnaire peu d'instans après que la colonne mobile a atteint la nouvelle position d'équilibre. Le thermomètre plongé dans la vapeur n'indique aucun changement (1).

D'après cela, on concevra aisément que le temps employé à chaque observation doit être à peu près celui qui est nécessaire pour mesurer la différence de niveau entre les deux colonnes barométriques, en y comprenant toutefois le temps de la descente du mercure dans le grand tube, ce qui n'exige pas au total cinq à six minutes. Je dois cependant convenir que l'hygromètre marche un peu plus lentement dans les hauts degrés de sécheresse: le temps nécessaire à son équilibre semble alors de 10 à 12 minutes, en sorte que, dans ces cas, l'observation exige un quart d'heure environ.

---

des tubes n'opposaient aucune résistance à la descente du mercure, le mouvement de la colonne devrait être toujours *accéléré*, jusqu'à l'instant où son sommet aurait atteint la hauteur due à la nouvelle différence entre la pression atmosphérique et la tension de la vapeur dilatée dans le vide supérieur.

(1) Je m'attendais d'abord à un abaissement de température lorsque la vapeur se serait dilatée dans un plus grand espace; mais la lenteur avec laquelle cet espace augmente à cause de la différence qui existe entre les diamètres des deux tubes réunis, nous fit bien prévoir, après la construction de l'appareil, que la chaleur absorbée dans la dilatation de la vapeur serait fournie à mesure par les corps environnans.

En faisant parcourir à l'appareil mobile toute la hauteur de la colonne, l'hygromètre descend de 100° à 54° environ. On obtiendrait peut-être un plus grand abaissement en employant des tubes de plus fortes dimensions, mais je ne crois pas qu'il y aurait un grand avantage, car on peut parvenir au même but en fermant les robinets, lorsque l'hygromètre est descendu au point le plus bas possible, et en ôtant toute la vapeur qui se trouve dans le tube. A cet effet, il n'y a qu'à dévisser la boîte et faire absorber la vapeur du tube par le *chlorure de calcium*, comme nous l'avons indiqué ci-dessus. Alors on remet en place l'hygromètre et l'on soulève de nouveau l'appareil; une nouvelle portion de vapeur passe dans le tube, et l'hygromètre descend au-dessous du point où on l'avait laissé d'abord.

Par ces moyens, j'ai pu faire baisser l'hygromètre jusqu'à 9°. Je n'ai pas tenté de le conduire à 0°, mais je suis persuadé qu'on y parviendrait en réitérant l'opération un certain nombre de fois.

Si, après avoir mesuré la tension correspondante à un certain degré de l'hygromètre, on fait entrer, par l'abaissement du tube, la plus grande humidité possible dans la boîte, et que l'on reproduise ensuite, par le mouvement contraire, la même indication de l'instrument (ce qui peut s'obtenir avec une très-grande exactitude en modérant la vitesse de ce mouvement), on retrouve encore la même tension à un ou deux dixièmes de millimètre près.

C'est ainsi que j'ai pu parcourir les principaux points de l'échelle hygrométrique, en répétant plusieurs fois les mêmes observations.

Mais on sait que les meilleurs hygromètres diffèrent souvent dans leur marche de 1° ou 2° ; il était donc essentiel d'opérer sur différens hygromètres, afin de comparer les résultats. C'est pour cela que, après avoir complété une première série, j'ai changé deux fois le cheveu de mon instrument, de manière que j'ai obtenu trois séries d'observations pareilles faites sur trois cheveux différens. Les tensions correspondantes au même degré des trois hygromètres se sont trouvées tout au plus différentes de 0,025 de la tension totale. Les moyennes de ces trois séries ont donné la table suivante :

Degrés de l'hygromètre.	Tensions centésimales de la vapeur.	Degrés de l'hygromètre.	Tensions centésimales de la vapeur.
100	100,00	45	29,84
95	90,76	40	25,99
90	83,11	35	23,76
85	76,50	30	18,97
80	68,86	25	16,37
75	62,00	20	11,74
70	55,58	15	8,33
65	49,63	10	5,02
60	44,00	5	2,56 (*)
55	39,10	0	0,00.
50	34,62		

La construction graphique de ces résultats donne une hyperbole un peu moins courbe que celle qui a été déduite des observations de M. Gay-Lussac. On dirait

(*) Cette observation a été déduite de celles qu'on avait faites à 9° et 10°.

donc que les degrés de l'hygromètre à cheveu sont d'autant plus proportionnels aux degrés d'humidité que la température est plus élevée.

Mais, pour connaître exactement la variation que le changement de température introduit dans les élémens de l'hyperbole, il faut avant tout calculer les constantes qui entrent dans l'équation de la courbe, à deux températures fort différentes, et en déduire les valeurs particulières des tensions pour chaque degré de l'échelle hygrométrique. C'est ce que je me propose de faire dans un prochain Mémoire.

Parme, ce 9 octobre 1829.

Sur *la Décomposition de l'urée et de l'acide urique à une température élevée.*

Par M. Wöhler.

La plupart des chimistes qui ont examiné l'urée en ont remarqué la propriété bien singulière pour un corps organique, que, étant décomposée par la voie de distillation, elle ne laisse pas de charbon; en un mot, qu'elle ne se carbonise pas. Pourtant les produits de cette décomposition n'ont pas encore été examinés de plus près, et on sait vaguement qu'il se forme une grande quantité de carbonate d'ammoniaque. Fourcroy et Vauquelin sont les seuls qui aient examiné cette décomposition; ils observent assez justement que pendant la distillation l'urée fond; qu'elle bout continuellement en produisant du carbonate d'ammoniaque, et qu'elle finit par se

convertir en une masse sèche et infusible, qui à une température plus élevée se sublime entièrement, et se dépose dans les parties supérieures de la cornue en une croûte blanche. Ils ont décrit avec la même précision les propriétés de ce sublimé; mais ils en tirèrent la conséquence peu fondée que c'était de l'acide urique, et ils ont ajouté à cette supposition diverses considérations physiologiques.

Cette erreur est d'autant plus pardonnable qu'en effet cette substance se rapproche beaucoup de l'acide urique, et qu'à l'époque où ils l'ont examinée, l'état général de la science ne permettait pas d'en reconnaître la véritable nature. L'examen que j'avais déjà fait de l'urée m'a conduit à une étude plus précise de sa décomposition par une température élevée, et ce sont les résultats que j'ai obtenus, et qui me paraissent assez remarquables, que je vais communiquer.

L'urée dont je me suis servi dans ces expériences avait été retirée de l'urine; elle était parfaitement pure et en grands cristaux réguliers. Tant qu'elle n'est pas cristallisée régulièrement, mais plutôt en petites feuilles, il ne faut pas se fier à sa pureté; et ordinairement, dans ce cas, lorsqu'on la chauffe, elle laisse un résidu alcalin. Il y a deux précautions dans la préparation de cette substance qu'il ne faut pas négliger; d'abord, pour la précipiter de l'urine rapprochée, il faut employer un acide nitrique dépouillé d'acide nitreux, parce que ce dernier détruit une grande partie de l'urée; ensuite il faut avoir soin de laver à plusieurs reprises avec de l'eau froide à 0° le précipité de nitrate d'urée; enfin

on le presse le plus fortement possible entre du papier non collé.

Sans ces précautions, le nitrate d'urée est toujours fortement imprégné de la matière colorante de l'urine, qu'on ne peut enlever qu'imparfaitement, même à l'aide du meilleur charbon animal. Lorsqu'on a obtenu de l'urée à l'état impur très-coloré, elle se laisse purifier plus facilement et plus sûrement, en la dissolvant et la précipitant de nouveau par l'acide nitrique, qu'en la faisant bouillir avec du charbon animal.

Pour séparer l'acide nitrique, le carbonate de baryte m'a paru préférable au carbonate de potasse, parce que le nitrate de baryte est bien certainement plus insoluble dans l'alcool que le nitre. Cependant la dissolution alcoolique de l'urée paraît avoir plus de capacité à dissoudre les nitrates de potasse, de baryte et de plomb, que l'alcool pur. Dans tous les cas, le mélange évaporé d'urée et de nitrate ne doit pas être bouilli avec de l'alcool, parce qu'il se dissoudrait en même temps beaucoup de nitrate; il ne faut que le traiter avec de l'alcool à la température ordinaire; mais il en faut à la vérité une grande quantité.

On lit, dans presque tous les ouvrages de chimie, qu'une dissolution aqueuse d'urée, par l'effet de l'ébullition, se transforme bientôt en carbonate d'ammoniaque; mais ce n'est qu'un préjugé qui vraisemblablement provient de ce qu'on a confondu une dissolution bouillante d'urée, avec l'urée très-fusible devenue liquide qui commence enfin à bouillir. J'ai maintenu long-temps en ébullition concentrée l'urée sans qu'il se soit dégagé une trace de carbonate d'ammoniaque; mais à peine toute l'eau est-

elle évaporée par l'ébullition, que la température de l'urée fondue va s'élevant, et qu'elle se décompose en bouillonnant. Le point de fusion de l'urée est à peu près de 120° c.; et la température à laquelle elle se décompose en est peu éloignée.

Chauffée jusqu'à cette température, elle commence à bouillir fortement; ce qui provient d'un dégagement de carbonate d'ammoniaque, qui couvre bientôt d'une croûte cristalline l'intérieur du col entier de la cornue, et qui ne renferme pas une trace d'acide hydro-cyanique. Au bout de quelque temps, on voit se séparer de l'urée liquide une substance solide, grenue, dont la quantité augmente continuellement, de manière que bientôt l'urée devient trouble et comme de la bouillie; enfin, la masse est transformée en une poudre sèche, grise, ou d'un blanc sale, et alors il n'y a plus de dégagement de carbonate d'ammoniaque; à ce point, on cesse de chauffer la cornue : le mieux pour la chauffer est de se servir d'une grande lampe à esprit-de-vin.

La substance, obtenue comme je l'ai indiqué, paraît tout-à-fait insoluble dans l'eau froide; mais avec beaucoup d'eau bouillante, elle se dissout jusqu'à une petite partie de matière impure. La solution filtrée et incolore laisse déposer par le refroidissement des petits cristaux parfaitement blancs et brillans. Ces cristaux sont identiques avec l'acide cyanique de M. Sérullas. Il serait superflu que de vouloir parler des expériences et des phénomènes qui m'ont conduit à ce fait, et de donner une description des propriétés de cet acide, puisqu'elles sont indiquées assez exactement par M. Sérullas, Ce n'est que sur la quantité d'eau qu'il renferme, ainsi

que sur sa manière de se comporter pendant la sublimation, que je vais ajouter quelques remarques.

Il paraît être échappé à l'attention de M. Sérullas que l'acide cyanique contient une quantité considérable d'eau chimiquement combinée ; au moins il n'en parle point dans son Mémoire. Si l'on expose à l'air des cristaux de cet acide, ils perdent bientôt leur transparence et deviennent d'un blanc de lait, sans pourtant tomber en poudre. Chauffés doucement, ils perdent 23,4 pour cent d'eau, c'est-à-dire une quantité dont l'oxigène est les $\frac{2}{3}$ de celui de l'acide. Ce nombre est la moyenne de trois expériences faites avec de l'acide cyanique provenant de l'urée, et de l'acide préparé, d'après M. Sérullas, avec le chlorure de cyanogène. L'acide contenant de l'eau ne cristallise pas, comme M. Sérullas l'indique, en forme rhomboédrique, mais en prisme rhomboïdal oblique. J'ai trouvé cependant qu'il peut cristalliser anhydre, et alors il forme des octaèdres à base carrée surbaissés. On l'obtient cristallisé et anhydre, en le dissolvant dans de l'acide sulfurique ou de l'acide hydrochlorique concentrés et chauds. Dans ce cas, l'octaèdre carré se présente ordinairement sous la forme d'une pyramide à quatre faces surbaissées, avec deux biseaux semblables aux cristaux du sulfate de baryte. Par voie de cristallisation lente, on l'obtient aussi en octaèdres carrés réguliers, qui ne tombent point en efflorescence, mais qui décrépitent fortement à une température élevée.

M. Sérullas ne dit rien sur la manière de se comporter de l'acide cyanique à une température élevée, si ce n'est qu'il se décompose en partie en laissant du

charbon. Mais j'ai trouvé que cette décomposition est beaucoup plus remarquable.

L'acide anhydre étant chauffé dans une petite cornue, on voit bientôt se sublimer une poudre blanche, en partie cristalline, qui n'est autre chose que de l'acide cyanique non décomposé, mais qui ne se dissout qu'avec peine dans l'eau bouillante, et qui sous ce point de vue paraît se comporter comme l'alun calciné. Une partie moins considérable de l'acide se décompose durant cette sublimation, sans pourtant donner du charbon; il se dégage des gaz qui vraisemblablement sont de l'azote et de l'acide carbonique possédant à un très-haut degré l'odeur pénétrante de l'acide cyaneux. Si pendant l'opération on tient un peu froids le col de la cornue, ainsi que le récipient, on voit se déposer sur les parois intérieures des stries minces, éthérées, qui se réunissent en un liquide transparent. C'est de l'acide cyaneux pur, ou le même acide qu'autrefois j'ai nommé *acide cyanique*, et que jusqu'à présent on n'avait pas réussi à isoler. C'est un liquide clair, incolore, très-volatil, d'une odeur extrêmement pénétrante; surtout il affecte fortement les yeux.

En contact avec l'eau, il se décompose aussitôt avec dégagement de chaleur et en produisant du carbonate d'ammoniaque. Si, en distillant l'acide cyanique, on dirige les vapeurs dans un récipient humecté, l'eau et l'acide cyaneux se transforment en carbonate d'ammoniaque cristallisé. Mais, si l'on fait entrer ces vapeurs dans de l'ammoniaque caustique, le liquide évaporé donne de l'urée en cristaux incolores. La même substance se produit en forme d'une végétation lanugi-

neuse et volumineuse à l'embouchure du col de la cornue, si le récipient n'est qu'humecté d'ammoniaque liquide. L'urée paraît prendre naissance même avec de l'eau pure; car le récipient dans lequel on faisait passer les vapeurs ne contenant que quelques gouttes d'eau, celles-ci ne tardaient pas à dégager du gaz; c'était sans doute de l'acide carbonique provenant du carbonate d'ammoniaque qui, formé d'abord, finissait par être décomposé et transformé en urée par l'action d'une nouvelle partie d'acide cyaneux.

Je regrette qu'une trop petite quantité de matière m'empêche de poursuivre actuellement mes expériences avec cet acide; toutefois elles suffisent pour démontrer, conjointement avec tous les autres faits, que le liquide volatil qui se forme par la distillation de l'acide cyanique, est de l'acide cyaneux, et que l'odeur piquante, analogue à l'acide acétique que possède l'acide carbonique, dégagé des cyanites à l'aide des acides aqueux, provient en effet d'une petite quantité d'acide cyaneux qui se volatilise avec l'acide carbonique sans être décomposé.

L'accord des propriétés de l'acide cyanique avec celles qu'on attribue à l'acide connu sous le nom d'*acide pyro-urique*, ainsi que, si je puis me permettre cette expression, l'affinité physiologique entre l'urée et l'acide urique, m'ont engagé à examiner aussi les produits de la distillation de l'acide urique, et principalement de l'acide pyro-urique. Je me suis servi pour cela d'une grande quantité d'excrémens de serpent, que j'ai fait macérer en poudre très-fine, un jour entier, dans de l'acide hydrochlorique, pour enlever le

phosphate de chaux, et surtout l'ammoniaque; après les avoir bien lavés et fortement desséchés, je les ai distillés à une chaleur rouge. Je me suis bientôt convaincu que l'acide pyro-urique n'est autre chose que l'acide cyanique. Les recherches les plus étendues et les plus nouvelles sur l'acide pyro-urique sont dues à MM. Chevallier et Lassaigne. L'analyse leur a donné 4 vol. d'acide carbonique et 1 vol. d'azote, et en même temps ils ont trouvé 10 pour cent d'hydrogène. On conçoit à peine comment ils ont pu obtenir un résultat analytique si peu exact, puisqu'il leur aurait été si facile de découvrir les premiers l'acide cyanique; car il est évident qu'ils n'ont opéré ni avec un autre acide, ni avec l'acide impur, quoiqu'ils n'en aient pas décrit tout-à-fait exactement les propriétés.

Après m'être assuré que l'acide cyanique, pendant sa distillation, se transforme en partie en acide cyaneux, et que l'acide pyro-urique ne diffère en rien de l'acide cyanique, l'idée se présentait de suite que par la distillation de l'acide urique il doit se produire de l'urée; savoir, de l'ammoniaque qui prend naissance dans ces circonstances, et de l'acide cyaneux résultant de la décomposition de l'acide cyanique. Rien n'était plus aisé que de vérifier cette conjecture, et de trouver qu'en effet la partie essentielle du produit provenant de la décomposition de l'acide urique était moitié de l'acide cyanique et moitié de l'urée.

En distillant de l'acide urique fortement desséché, il n'y a aucun produit liquide, mais une quantité excessive d'acide hydro-cyanique. Le sublimé est d'abord mou, mais il s'endurcit bientôt à l'air; il est d'une cou-

leur brun-clair ou jaune, et sent fortement l'hydro-cyanate d'ammoniaque ; il présente aussi en partie des feuilles cristallines, incolores et minces ; il est impossible d'en séparer l'acide cyanique à l'état de pureté sans détruire l'urée : cette opération se fait très-bien en continuant à chauffer tant qu'il s'en dégage du carbonate d'ammoniaque ; puis on dissout le résidu dans de l'eau bouillante, on filtre et on fait cristalliser l'acide cyanique. On parvient au même but en dissolvant le sublimé impur dans de l'acide nitrique chaud ; cet acide détruit l'urée, et, par le refroidissement, on obtient l'acide cyanique en cristaux, qu'on fait recristalliser dans de l'eau pure.

On peut retirer l'urée du sublimé brut à l'aide de l'eau froide ; on évapore cette dissolution, et on prend l'urée avec de l'alcool. Mais même, après un traitement réitéré avec l'alcool de l'urée obtenue de cette manière, on voit se former toujours de petits grains jaunâtres et opaques d'aide cyanique, qui, comme il paraît résulter de la difficulté de cette séparation, est beaucoup plus soluble dans une dissolution d'urée que dans l'eau, ou qui se prête à une autre manière quelconque de combinaison avec l'urée : c'est à cette propriété sans doute qu'il faut attribuer la cause pour laquelle l'acide cyanique, ainsi formé, ne peut être obtenu pur et en cristaux déterminés par de simples cristallisations, mais seulement de la manière que je viens d'indiquer. Toutefois, il est certain que l'on peut séparer l'urée du sublimé par un traitement réitéré avec de l'alcool, ainsi que l'acide cyanique par l'action de la chaleur ou en traitant avec de l'acide nitrique.

Il paraît, comme je l'ai trouvé plus tard, que Fourcroy

et Vauquelin avaient déjà observé cette production de l'urée par la distillation de l'acide urique; ces chimistes disent, dans leur Mémoire, qu'on obtient un sublimé qui se rapproche beaucoup de l'urée par sa forme, par sa couleur jaunâtre, par sa saveur fraîche, par sa solubilité dans l'eau, et enfin par la propriété d'en être précipité par l'acide nitrique. Peut-être que dorénavant ces transformations des deux parties essentielles de l'urine et de l'urée, en acide cyanique et en carbonate d'ammoniaque, et de l'acide urique en urée et en acide cyanique, deviendront remarquables sous le rapport de la physiologie, et qu'elles porteront de la lumière sur certaines maladies et sur des dépôts irréguliers de l'urine; en effet, il ne me semble pas trop invraisemblable qu'en examinant de nouveau avec une grande attention les calculs qui renferment de l'acide urique, on n'y trouve des concrétions d'acide cyanique, parce que cet acide, à cause de son insolubilité et d'autres ressemblances avec l'acide urique, pourrait bien sûrement former des concrétions analogues à celles de l'acide urique.

Par suite de ces recherches, j'ai fait quelques expériences sur la décomposition du cyanogène dans l'eau, surtout pour voir si, dans ce cas, il se forme de l'acide cyanique et de l'urée. Comme l'eau ne prend à peu près que quatre volumes de cyanogène, et qu'on n'a par conséquent que très-peu de cyanogène décomposé par une grande masse d'eau pour obtenir une dissolution plus concentrée, je fis saturer de cyanogène et décomposer deux fois de suite la même portion d'eau. La liqueur, séparée d'une substance brune qui s'était déposée, était jaunâtre, et fut évaporée en consistance de sirop par le

refroidissement ; elle se prit en une masse molle et brune, dont une partie se dissolvit dans l'eau avec une couleur jaune-vif ; le résidu était jaune-brunâtre. La dissolution étant évaporée, il resta une masse cristalline dont on pouvait séparer de l'urée bien caractérisée, en la traitant plusieurs fois avec de l'alcool, ou en la mêlant avec de l'acide nitrique.

Dans ce cas, la formation de l'urée s'opère avec des corps tout-à-fait inorganiques, avec de l'eau et du cyanogène; cependant il est vraisemblable qu'il s'est produit d'abord de l'acide cyaneux et de l'ammoniaque. Je n'ai pas examiné de plus près les autres substances qui résultent de la décomposition du cyanogène dans l'eau ; seulement je me suis assuré qu'elles ne sont pas de l'acide cyanique et qu'elles n'en contiennent pas non plus. Il paraît qu'il s'y forme encore deux substances incolores et cristallisables, dont l'une au moins est un sel d'ammoniaque; vraisemblablement ce sera la même que Vauquelin a déjà observée (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. IX, p. 113), et qu'il a prise pour du cyanate ; ce qui ne peut être.

(*Annalen der Physik*. XV. 619.)

EXPOSÉ *des recherches faites par ordre de l'Académie royale des Sciences, pour déterminer les forces élastiques de la vapeur d'eau à de hautes températures.*

LE Gouvernement ayant résolu de soumettre les machines à vapeur à des épreuves préalables, et d'assujettir

leur emploi à certaines mesures de sûreté, consulta l'Académie des sciences sur les moyens qui, sans entraver le développement de l'industrie ou les opérations du commerce, seraient les plus propres à prévenir les accidens funestes que peut occasioner l'explosion des chaudières.

Cette importante question fut examinée par une commission spéciale, dont le rapport, discuté et approuvé par l'Académie, fut adressé à son Excellence le ministre de l'Intérieur.

Quelques mois après (1) parut une ordonnance royale qui rendit obligatoires les mesures proposées par l'Académie, c'est-à-dire, l'essai préalable de la résistance des chaudières destinées à supporter un effort intérieur de plus de deux atmosphères; l'application d'une soupape grillée, chargée d'un poids convenablement déterminé et qui ne puisse pas être augmenté; enfin, un mur d'enceinte, ayant pour objet d'amortir les effets des explosions que l'on n'aurait pu éviter. Mais on y prescrit, en outre, l'emploi de rondelles métalliques fusibles à des températures qui surpassent de 10 à 20° les températures correspondant à l'élasticité de la vapeur dans le travail habituel de chaque machine.

MM. les ingénieurs des ponts et chaussées ou des mines, chargés spécialement de l'exécution de cette ordonnance, ont bientôt senti l'impossibilité de remplir cette dernière indication du règlemeut avec des données incertaines sur la force de la vapeur. On ne possédait, en effet, aucune table, d'une exactitude généralement reconnue, qui permît d'assigner sans hésitation les températures qui cor-

---

(1) Le 9 octobre 1823. *Bulletin des Lois*, n° 637.

respondent aux tensions de la vapeur supérieure à la pression de l'atmosphère ; et comme l'ordonnance n'apportait, avec juste raison, aucune limite à la force élastique qui pourrait être mise en jeu dans les machines, on aurait infailliblement rencontré, sans sortir de la pratique ordinaire, des conditions tout-à-fait en dehors des expériences tentées jusqu'à ce jour.

L'administration, prévenue de ce genre d'obstacle, qu'elle n'avait pas prévu, s'adressa de nouveau à l'Académie, pour obtenir les documens réclamés par MM. les ingénieurs ; mais la science ne possédait que des mesures assez discordantes au-dessous de huit atmosphères, et, pour des pressions plus fortes, absolument aucun résultat d'expériences directes (1), ni aucune théorie qui pût y suppléer.

Dans cet état de choses, il fut fait un rapport provisoire, dans lequel on présenta à l'Administration une table (2) qui s'étendait jusqu'à huit atmosphères, et qui avait été déduite, par interpolation, de toutes les expériences qui paraissaient mériter le plus de confiance, soit par l'habileté des observateurs, soit par la nature des méthodes d'observation. Pour aller au-delà, et même pour ne conserver aucun doute sur les nombres compris dans ces limites, il fallait se livrer à des recherches expérimentales, longues, pénibles et dispendieuses. Le Gouvernement engagea l'Académie à entreprendre ce travail, qui fut renvoyé à une commission dont la com-

(1) A l'époque où ceci a été écrit, nous ne connaissions pas encore le Mémoire d'Arzberger, qui sera cité plus loin.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVII, p. 95.

position a subi quelques changemens pendant la longue durée de son existence; elle est restée définitivement formée de MM. de Prony, Arago, Ampère, Girard et moi, qui ai été plus particulièrement chargé de la contruction et de l'établissement des appareils. Ce sont les résultats de nos recherches que nous venons soumettre à l'examen et à l'approbation de l'Académie.

Il nous a paru que, pour remplir les intentions du Gouvernement, il fallait que les observations s'étendissent à des tensions de plus de 20 atmosphères. Aucun physicien n'avait été au-delà de 8, à cause de l'extrême difficulté de ces sortes de recherches, et du danger qui les accompagne.

Si l'on se bornait, comme quelques observateurs, et, entre autres, Robison, à déterminer le poids dont une soupape doit être chargée pour résister à l'effort de la vapeur, presque toutes les difficultés d'exécution disparaîtraient, et l'appareil deviendrait fort simple; mais on sait à quelles erreurs peuvent exposer ces sortes de mesures. La commission, désirant donner à son travail toute la perfection que comporte et que réclame l'état actuel de la science, et présumant bien que de longtemps on ne trouverait l'occasion de recommencer et d'étendre aussi loin ce genre d'observation, s'est déterminée à recourir au moyen le plus pénible, mais aussi le plus exact : la mesure directe de la colonne de mercure capable de faire équilibre à l'élasticité de la vapeur.

Lorsque cette force n'excède pas un petit nombre d'atmosphères, la mesure immédiate de la colonne liquide qu'elle peut supporter, ne présente aucune difficulté; mais, lorsqu'il s'agit de contenir dans un tube de verre

une colonne de mercure de 20 à 25 mètres de hauteur, il n'est personne qui ne regarde le succès de l'expérience comme très-douteux. On verra bientôt par quels moyens nous sommes parvenus à écarter toutes les chances défavorables.

On aurait pu, à la vérité, maintenir la colonne de mercure par une enveloppe métallique, et se garantir ainsi des inconvéniens attachés à la fragilité du verre; mais alors il eût fallu borner les observations à des termes fixés d'avance par la longueur des tuyaux, puisque le sommet de la colonne n'eût été visible que dans le plan de niveau de l'extrémité de chaque tuyau; d'un autre côté, l'élasticité de la vapeur ne pouvant être prise exactement qu'au moment même où l'appareil atteint un *maximum* de température que l'on n'est pas maître de porter à un degré déterminé, on voit que la difficulté de faire coïncider ce *maximum* avec la limite imposée par la longueur des tubes, rendait ce procédé à peu près impraticable.

Nous craindrions d'être entraînés dans des détails fastidieux, si nous exposions ici toutes les réflexions qui nous ont amenés, en dernier résultat, à la construction de l'appareil que nous avons employé : chacune des pièces qui le composent a été l'objet d'un examen approfondi, et ce n'est qu'après avoir apprécié, autant qu'il était possible de le faire, les conditions les plus avantageuses de grandeur, de forme et de position relative de toutes ses parties, que nous les avons fait exécuter par les artistes les plus exercés.

Toutefois, nous nous attacherons à donner une description exacte des dispositions principales, afin que les

physiciens puissent juger, en supposant d'ailleurs les observations bien faites, de quelles erreurs nos résultats pourraient être encore susceptibles.

L'appareil aurait pu se réduire à deux parties essentielles : une chaudière destinée à fournir la vapeur, et un tube de verre employé à soutenir la colonne mercurielle ; mais il était à craindre que l'augmentation trop rapide de la puissance de la vapeur, et surtout la diminution instantanée qui devait suivre l'ouverture de la soupape de sûreté, n'occasionassent des chocs analogues à ceux du bélier hydraulique ; ce qui aurait pu compromettre les parties les plus fragiles, et entraîner l'effusion et la perte d'une masse considérable de mercure : la prudence commandait de se mettre à l'abri de cet accident. C'est afin de l'éviter que nous avons ajouté un manomètre, pour servir de mesure intermédiaire ou de terme de comparaison. Cette addition, qui, par des circonstances locales, est devenue d'une nécessité absolue, nous permettait d'ailleurs de vérifier en même temps une des lois physiques les plus utiles, que l'on n'étendait, que par induction, aux pressions très-élevées. Nous voulons parler de cette relation entre les volumes d'un gaz et les pressions correspondantes, connue sous le nom de *loi de Mariotte*.

Il fallait donc commencer par graduer le manomètre, c'est-à-dire qu'il fallait mesurer les colonnes de mercure capables de faire équilibre aux divers degrés d'élasticité d'une même masse d'air, réduite à des volumes successivement décroissans, et peu différens les uns des autres dans les termes consécutifs.

Des expériences qui exigeaient la mesure immédiate

d'une colonne de mercure de 75 à 80 pieds de hauteur, ne pouvaient pas être exécutées partout; il devenait indispensable de trouver un édifice très-élevé dont la distribution intérieure se prêtât à l'établissement des échafauds nécessaires pour ériger la colonne et pour l'observer. Nous avions d'abord songé à appuyer le tube contre la surface extérieure de l'un des murs de l'Observatoire; mais, en réfléchissant, d'une part, aux frais énormes que l'échafaudage aurait occasionés, et de l'autre, au danger d'exposer nos instrumens à toutes les intempéries de l'air, nous abandonnâmes ce projet, surtout lorsque nous aperçûmes un autre édifice qui nous parut présenter des conditions plus favorables.

Dans les bâtimens du collége royal de Henri IV se trouve enclavée une tour carrée, seul reste de l'ancienne église de Sainte-Geneviève; il existait encore dans l'intérieur trois voûtes percées dans leur centre, disposition qui permettait de prendre des points d'appui plus fermes pour l'établissement de la charpente. Le collége n'ayant point encore employé ce local pour son usage, nous en fîmes la demande au proviseur et à la Direction des bâtimens civils, et, après avoir rempli les formalités requises, nous obtînmes l'autorisation d'y installer nos appareils.

Au milieu de la tour s'élevait verticalement un arbre assez bien dressé sur sa face antérieure, composé de trois morceaux de sapin de 15 cent. d'équarrissage, assemblés à trait de Jupiter, et solidement fixés par des liens de fer aux voûtes et à la charpente qui supportait anciennement les cloches. Par ces attaches multipliées, on évitait les flexions qui auraient pu rompre la colonne

de verre qui devait y être appliquée. Celle-ci se composait de 13 tubes de cristal, de 2 mètres de longueur, 5 millimètres de diamètre, et autant d'épaisseur, fabriqués exprès dans la verrerie de Choisy. MM. Thibeaudeau et Bontemps, directeurs de cette usine, d'une si grande utilité pour les arts par sa proximité de la capitale, se sont prêtés, avec une complaisance que nous ne saurions trop louer, à tous les essais que nous avons dû tenter, afin d'obtenir les qualités de verre les plus convenables, soit pour rendre les tubes capables d'une résistance suffisante, soit pour que, nonobstant leur grande épaisseur, ils pussent supporter, sans se briser spontanément, les variations de température de l'atmosphère. Ce qu'il y avait de plus embarrassant dans l'établissement de cette longue colonne, c'était le moyen de décharger les tubes inférieurs du poids énorme des tubes plus élevés et de leurs viroles d'assemblage, poids qui aurait été plus que suffisant pour les écraser. Nous avions d'abord imaginé de faire reposer chaque virole de jonction sur des fourchettes scellées dans le mât de sapin, et d'éviter la fracture des tubes qui aurait pu résulter de l'inégale dilatabilité de leur matière et de celle de leur support, en employant des tiges de compensation; nous avions même déjà déterminé les coëfficiens de dilatation des substances dont les effets devaient être opposés l'un à l'autre, lorsqu'il nous vint à l'esprit un autre moyen plus simple, qui a parfaitement réussi.

Les tubes de verre sont réunis par des viroles, dont on voit la coupe verticale dans la fig. 1, pl. 1. La virole supérieure s'appuie, par une surface dressée, sur un cuir qui recouvre le fond de la virole inférieure. Un écrou

roulant, que l'on peut serrer avec une griffe, permet de faire joindre les surfaces de contact, de manière à résister à une très-forte pression intérieure. Le bord relevé *hh'* est destiné à contenir le mastic que l'on coule, au besoin, sur la jointure, pour s'opposer à la fuite du mercure, et en même temps pour assujettir, dans une position horizontale, la languette K dressée sur sa face supérieure, qui sert de point de repère pour la mesure des hauteurs, et qui fait partie d'une pièce indépendante oo'. Le tuyau inférieur *t* est maintenu dans un collier *cc'* en fer, fig. 2 et 3, fixé par une patte à vis sur la face antérieure de l'arbre de sapin. Au moyen de la vis *l'*, on maintient la virole dans une position à peu près invariable, en ne lui laissant que le jeu strictement nécessaire pour obéir aux variations de température. Les secousses latérales se trouvent par là complètement évitées; mais, afin de décharger les tubes inférieurs du poids de tout le reste de la colonne, on avait disposé au-dessous de chaque virole deux poulies *pp'*, fig. 4, sur lesquelles passaient des cordons attachés, par un bout, à la virole située immédiatement au-dessous, et portant à l'autre extrémité un petit seau de fer-blanc, dans lequel on mettait de la grenaille de plomb, jusqu'à ce que la charge totale fît à peu près équilibre au poids de chaque virole et du tube qu'elle portait. Par cette disposition, que l'on voit représentée en perspective, pl. III, fig. 1, les tubes inférieurs n'étaient pas plus comprimés que les supérieurs; toute la colonne pouvait se mouvoir verticalement d'une seule pièce par le plus léger effort, ce qui rendait très-faciles les manipulations que l'on pouvait avoir besoin d'exécuter pour la réunir aux au-

tres parties de l'appareil. On voit sur la pl. 1, fig. 4, que la première virole était appliquée sur l'un des orifices latéraux d'un vase S en fonte douce à trois tubulures, de 2 centimètres d'épaisseur, et capable de contenir 100 livres de mercure. Sur l'autre orifice opposé au premier, se trouvait placé le manomètre dont il faut donner une description détaillée, pour que l'on puisse apprécier le degré d'exactitude qu'il comporte dans ses indications.

Le tube manométrique *aa'*, des mêmes dimensions en diamètre et en épaisseur que ceux de la colonne, avait seulement $1^m,70$ de longueur; avant de le mettre en place, il avait été gradué avec beaucoup de soin, mais sans pratiquer aucun trait sur sa surface extérieure, parce qu'il devait être soumis à des pressions très-fortes; deux petits morceaux d'étain laminés, appliqués avec du vernis, servaient de points de repère. Après l'avoir fermé à la lampe par le bas, on l'avait étranglé près de l'autre bout, en ne laissant subsister qu'un canal très-délié, et à parois assez minces pour être facilement fondues au chalumeau. Ce tube étant placé sur une planche verticale à côté d'une règle divisée munie d'un voyant et d'un vernier, dans la position même où il devait être pendant l'expérience, on dressa une table des longueurs correspondant à un même volume de mercure, dans toute l'étendue du tube. Nous passons sous silence une multitude de détails que les personnes habituées à ce genre d'opérations se représenteront aisément. Nous dirons seulement que ce procédé avait été adopté pour éviter l'erreur assez grande qui aurait pu résulter, dans les hautes pressions, de la convexité de la colonne de

mercure, si la mesure du volume n'eût pas été faite dans la même circonstance que la graduation. Ce tube, coupé ensuite par le bas, et portant encore à sa partie supérieure le canal délié dont nous avons parlé, fut mastiqué dans la virole en fer *bb'*, fig. 5, pl. 1. Pour diminuer l'effort qu'il aurait à supporter dans l'expérience, le fond de cette virole n'offrait qu'une ouverture égale à la section de la colonne liquide qui devait être soulevée. Sans cette disposition qui supprimait la pression exercée contre la surface annulaire du verre, les mastics n'auraient pu résister, et le tube eût été arraché. La même précaution avait été prise pour tous les tubes de la grande colonne. Avant de le mettre en place, il avait été desséché intérieurement; mais, pour plus de sûreté, on mit dans le vase de fonte une quantité de mercure suffisante pour faire plonger de deux ou trois centimètres l'orifice inférieur du tube, et l'on fit passer pendant long-temps, à l'aide d'une machine pneumatique, un courant d'air sec qui entrait par le canal étroit encore existant dans le haut et qui sortait à travers le liquide métallique. Lorsque l'on présuma qu'il ne devait plus rester de traces d'humidité, on fondit avec le dard du chalumeau, le tube capillaire à un point marqué lors de la graduation, et le manomètre se trouva fermé et rempli d'air sec. Cette opération, exécutée avec adresse, ne peut occasioner aucune erreur sensible. On s'en est assuré, d'ailleurs, en vérifiant la graduation, après avoir terminé les expériences.

Dans un plan passant par l'axe de ce tube manométrique s'élevaient de part et d'autre deux règles verticales de laiton, dont l'une, divisée en millimètres, por-

tait un vernier attaché à un voyant, tel que celui qui est employé dans le baromètre de Fortin. Ces règles étaient assujetties dans le haut à une traverse en cuivre, et fixées dans le bas sur la platine de la virole.

Les variations de température de l'air, qui ne se communiquent qu'après un temps assez long à une masse de verre de quelques millimètres d'épaisseur, auraient laissé dans une incertitude continuelle sur la vraie température du gaz renfermé dans le manomètre, s'il eût été exposé à l'air libre. Le seul moyen de lui donner, dans toutes ses parties, un même degré de chaleur et un degré facilement appréciable, c'était de le placer au milieu d'une masse d'eau continuellement agitée, afin que les couches situées à des hauteurs différentes ne fussent pas inégalement chaudes.

Tel est le but auquel était destiné le manchon de verre *mm'* qui enveloppe le tube et les règles. Un filet d'eau coulait continuellement d'un réservoir supérieur *e*, et, après avoir parcouru rapidement toute la longueur du manomètre, s'échappait par un robinet *r*, situé dans le bas.

Le liquide du réservoir étant d'ailleurs à la température de l'air ambiant, la masse de gaz contenue dans le tube manométrique, devait posséder dans toutes ses parties une température uniforme, que l'on déterminait par un thermomètre x suspendu au milieu du liquide environnant. On voit en *u*, *q*, *y*, le mécanisme indispensable pour manœuvrer le voyant et pour prendre le niveau dans chaque observation. C'est un cordon de soie dont les deux bouts sont attachés à la pièce mobile, et qui, en passant sur les trois poulies supérieures et

sur la poulie inférieure, s'enroule sur le tourniquet extérieur *u*, qu'il suffit de tourner dans un sens ou dans l'autre pour faire monter ou descendre le voyant et le vernier qui en fait partie.

On doit voir, par cette description, que ce genre d'observation comporte la même exactitude que la mesure des hauteurs du baromètre dans l'instrument de M. Fortin. Dire que cet habile artiste avait construit cette partie de l'appareil, c'est donner la plus forte garantie de la perfection avec laquelle elle a été exécutée.

Enfin, la troisième tubulure *n* du vase de fonte pouvait recevoir à volonté une pompe à liquide ou à gaz. Nous nous sommes d'abord servis de celle-ci, afin d'éviter l'humidité dans le vase de fonte ; mais, après avoir reconnu que la hauteur du mercure contenu dans le réservoir était suffisante pour empêcher l'eau de passer dans le manomètre, nous avons substitué la pompe à eau, beaucoup plus expéditive.

Nous allons maintenant décrire la manière de procéder dans les observations, qui ont toutes été faites par M. Arago et moi.

Nous avons commencé par déterminer le volume initial de l'air du manomètre, et son élasticité à une température connue. Le volume était donné par l'observation du point de la règle auquel correspondait le sommet de la colonne de mercure, et en transportant ces mesures sur la table de graduation dont il a été parlé plus haut. L'élasticité se composait de la hauteur du baromètre au même moment, et de la différence de niveau des deux colonnes de mercure dans le grand tube vertical et dans le manomètre lui-même, différence qui était

prise à l'aide du micromètre décrit *Ann. de Chim. et de Phys.*, tom. VII, p. 132.

Le soin que l'on avait eu de choisir les deux tubes du même diamètre, dispensait de toute correction de capillarité. En faisant agir l'une ou l'autre pompe, on réduisait à volonté le volume de l'air du manomètre, et le mercure s'élevait dans la colonne verticale *dd'* jusqu'à ce qu'il y eût équilibre; il était donc facile de prendre des termes aussi rapprochés qu'on le désirait. A chaque observation, on déterminait le volume de l'air, comme il vient d'être dit; pour connaître la hauteur de la colonne de mercure, on avait mesuré d'avance la différence invariable de hauteur de deux repères consécutifs à l'aide d'une règle divisée *gg'*, dont le zéro coïncidait avec le plan supérieur du repère immédiatement au-dessous, et l'autre bout portait une languette complémentaire que l'on poussait, jusqu'à ce qu'elle affleurât la surface supérieure du repère suivant, fig. 1, pl. 1. On avait fait d'avance le relevé de toutes les distances comprises entre les viroles consécutives, en sorte qu'il ne restait, dans chaque observation, qu'à connaître le n° du tube où la colonne de mercure se terminait, et à mesurer la différence de niveau du sommet de cette colonne avec le repère immédiatement au-dessous; ce qui se faisait avec la même règle, qui s'adaptait également à toutes les stations, et qui était, pour cette raison, munie d'un voyant et d'un vernier.

Ces mesures, pour être faites exactement, exigeaient qu'on pût placer l'œil à la hauteur du sommet de la colonne en quelque point qu'il se trouvât. L'établissement primitif nécessitait aussi des manipulations assez déli-

cates à la jonction de tous les tubes ; il existait pour cela des échafauds de deux en deux mètres, avec des échelles de communication, dans toute la hauteur de l'arbre de sapin. Enfin, on avait distribué six thermomètres dans toute l'étendue de la colonne, pour apprécier la densité du mercure, et afin que leurs indications fussent plus approchées, leurs réservoirs plongeaient dans des portions de tube des mêmes dimensions que ceux de la grande colonne et remplies de mercure.

Nous avons fait trois séries d'expériences sur la même masse d'air. Nous en rapporterons seulement les résultats tout calculés et ramenés à la même température.

TABLE *des forces élastiques et des volumes correspondans d'une même masse d'air atmosphérique, la température étant supposée constante pendant chaque observation.*

Élasticité exprimée en atmosphères de $0^m,76$ de mercure.	Élasticité exprimée en centimètres de mercure.	Volume observé.	Volume calculé.	Température therm. centig.
		1re SÉRIE.		
1	80.09	479.73	......	14.3
2	156.9	244.687	244.88	14.3
4	326.706	117.168	117.6	14.4
4.8	365.452	104.578	105.205	14.5
6.5	504.072	75.976	76.222	id.
7	557.176	68.910	69.007	id.
9	688.54	55.45	55.801	id.
11.6	883.94	43.359	43.466	id.
12	933.346	40.974	41.137	id.
14	1070.862	35.767	35.881	id.

IIe SÉRIE.

1	79.497	481.806	....	13.3
2	156.112	244.986	245.205	13.5
4	313.686	121.542	121.989	13.6
4.7	362.11	104.795	105.488	12.5
5	381.096	99.59	100.253	id.
6.1	464.752	81.787	82.218	12.6
6.6	508.07	74.773	75.208	id.
6.6	506.592	74.985	75.427	id.
7.6	578.162	65.723	66.09	id.
7.6	580.002	65.473	65.881	id.
8	637.108	59.767	60.039	13.8
11.5	875.052	43.428	43.682	13.7
11.6	881.202	43.146	43.378	id.
12	962.108	39.679	39.758	14.5
16.6	1269.132	30.136	30.140	13.7

IIIe SÉRIE.

1	76	501.3	......	13
4.75	361.248	105.247	105.47	id.
4.94	375.718	101.216	101.412	id.
5	381.228	99.692	99.946	id.
6	462.518	82.286	82.380	id.
6.58	500.078	76.095	76.198	id.
7.6	573.738	66.216	66.417	id.
11.3	859.624	44.308	44.325	id.
13	999.236	37.851	38.132	id.
16.5	1262.000	30.119	30.192	id.
17	1324.506	28.664	28.770	id.
19	1466.736	25.885	25.978	id.
21.7	1653.49	22.968	23.044	id.
21.7	1658.44	22.879	22.972	id.
24	1843.85	20.547	20.665	id.
26.5	2023.666	18.833	18.872	id.
27	2049.868	18.525	18.588	id.

Indépendamment de l'objet principal que l'on s'était proposé en faisant les expériences précédentes, on peut encore, ainsi que nous l'avons dit en commençant, s'en servir pour constater si la loi de Mariotte s'étend à des pressions de 27 atmosphères.

Jusqu'à ces dernières années, on n'avait cherché à vérifier cette loi que pour des forces peu supérieures à la pression habituelle de l'atmosphère. Les essais de Boyle (1) et de Musschenbroek (2) paraissaient indiquer que, même au-dessous de 4 atmosphères, la compressibilité de l'air atmosphérique allait en diminuant pour des forces de plus en plus grandes; en sorte que, pour réduire une masse d'air, soumise d'abord à la pression ordinaire de l'atmosphère, à un volume 4 fois moindre, par exemple, il aurait fallu employer une force plus de 4 fois aussi grande que cette pression (3). Les expériences entreprises long-temps après par Sulzer (4) et Robison (5), donnaient un résultat opposé. L'air réduit à $\frac{1}{8}$ de son volume primitif n'aurait possédé qu'une élasticité égale à 6,8, l'élasticité primitive étant 1. Mais, depuis que nos expériences sont commencées, M. OErsted a fait connaître celles qu'il a entreprises avec le capitaine Suensson (6). Les élasticités de l'air ont été mesurées jusqu'à 8 atmosphères, par la longueur de la colonne de mercure à laquelle elles pouvaient faire équilibre, et les volumes se sont trouvés, assez exactement, en raison inverse des pressions correspondantes. Ces physiciens ont même étendu leurs observations jusqu'à 60 atmosphères, en déterminant les pressions par les poids nécessaires pour vaincre la résistance d'une soupape; mais nous ne pensons pas que l'on puisse accorder à ce dernier procédé une entière confiance.

Dans le tableau qui précède, on voit les résultats de

---

(1) *Defensio contra Linum*, t. v.

(2) Musschenbroek, *Essai de physique*, t. II, p. 655. Leyde, 1751.

(3) Mariotte, *Traité des eaux*, p. 142, édit. in-12, 1700, ne rapporte aucun nombre, et se borne à indiquer le genre d'appareil avec lequel on peut vérifier la loi qu'il énonce sans restriction.

(4) Sulzer, *Mém. de l'Acad. de Berlin*, 1753.

(5) *Encyclopédie britannique*, art. *Pneumatics*, t. XVI, p. 700.

(6) *Edinburgh's Journal of Sciences*, t. IV, p. 224; *Bulletin universel*, t. V, p. 331.

39 expériences faites sur la même masse d'air soumise à des pressions comprises entre 1 et 27 atmosphères. La troisième colonne indique les volumes observés, et la quatrième le volume initial multiplié par le rapport inverse des élasticités correspondantes, toutes corrections faites pour ramener les deux termes à la même température.

Si l'on compare les nombres de la 3e et de la 4e colonne, on peut s'assurer que, dans aucun cas, la différence entre le calcul et l'observation ne s'élève à $\frac{1}{100}$, qu'elle est pour la plupart de $\frac{1}{200}$ environ, et pour quelques-uns presque nulle. On ne remarque pas que ces différences augmentent avec les pressions, comme cela devrait avoir lieu si elles tenaient à une déviation réelle de la loi que nous cherchons à vérifier. D'ailleurs, d'après le procédé qu'on est dans l'habitude d'employer pour jauger les tubes, on doit s'attendre à ce que les observations ne soient pas toutes affectées de la même erreur : or, nous nous sommes assurés que les termes qui s'accordent le mieux avec le calcul, sont précisément ceux qui s'écartent le moins des points de la graduation fixés par des mesures directes, et pour lesquels la supposition d'une forme exactement cylindrique dans une certaine longueur du tube ne peut exercer qu'une très-légère influence.

On aurait pu facilement adapter au manomètre un appareil propre à mesurer l'augmentation de capacité occasionée dans le tube à air par la pression qu'il supportait intérieurement; mais ayant constaté que le tube tout entier ne subissait pas un allongement sensible, à l'aide de la division des règles qui servaient à mesurer le volume, lors même que la pression atteignait son *maximum*, nous en avons conclu que la correction relative à cet effet devait être tout-à-fait inappréciable.

On peut donc regarder la loi de compression de l'air atmosphérique comme étant vérifiée directement jusqu'à 27 atmosphères, et l'on pourrait sans doute en étendre l'application beaucoup au-dessus de cette limite sans erreur notable. Bien qu'il soit très-probable que les autres gaz permanens obéissent à la même loi, notre intention était de profiter du même appareil pour sou-

mettre à l'observation deux ou trois autres espèces de fluides; mais nous devions, avant tout, compléter les recherches attendues par le Gouvernement; et, lorsque celles-ci furent terminées, nous ne pûmes obtenir de l'Administration des bâtimens civils la jouissance du local où notre appareil de compression était établi. Cette circonstance est d'autant plus fâcheuse, que nous aurions pu achever d'éclaircir ce point important de la mécanique des gaz, sans augmentation de dépense, et en très-peu de temps; tandis qu'il faudrait maintenant une dépense considérable et plusieurs mois de travaux pénibles pour reprendre ce sujet où nous l'avons laissé.

Détermination de la force élastique de la vapeur d'eau.

Les expériences précédemment décrites pouvaient servir à faire connaître, par le volume de l'air du manomètre, les pressions correspondantes qui ne dépasseraient pas 29 atmosphères.

Il suffisait donc de faire communiquer une chaudière avec le réservoir du manomètre pour mesurer l'élasticité de la vapeur, avec la même précision que si l'on eût observé immédiatement la colonne de mercure qui lui aurait fait équilibre. On avait même l'avantage, en opérant ainsi, d'éviter les inconvéniens déjà signalés des grandes oscillations de la colonne métallique. L'appareil avait été disposé de manière qu'on pût substituer une chaudière à vapeur à la pompe de compression, sans déranger aucune autre pièce.

Mais après avoir remarqué que la moindre explosion pouvait entraîner l'éboulement des trois voûtes dont l'état de délabrement faisait craindre même une chute spontanée, effrayés des conséquences d'un pareil accident, qui aurait pu compromettre les bâtimens environnans, nous nous déterminâmes à faire les expériences sur la vapeur d'eau dans une des cours de l'Observatoire. Il fallut donc y transporter le manomètre sans le séparer du réservoir en fonte auquel il était adapté, afin que les nouvelles indications de l'instrument fussent identiques avec les premières. Cette trans-

lation n'était pas sans difficulté, à cause du poids énorme de l'ensemble et des grandes dimensions du tube à air. Cependant, par des précautions multipliées, nous avons réussi à l'opérer, en conservant la même masse d'air qui existait primitivement dans le tube. Ce point important a été soigneusement vérifié.

On peut prendre une idée générale de l'appareil, en jetant les yeux sur la planche III, fig. 2, où il est représenté en perspective, et sur la planche II, fig. 1, qui en offre une coupe verticale, dans laquelle on a supprimé les parties accessoires pour éviter la confusion.

La chaudière *a*, pl. II, fig. 1, d'une capacité de 80 litres environ, a été construite dans les ateliers de Charenton, sous la direction de M. Wilson, dont les lumières et l'expérience sont bien connues de l'Académie. Elle est formée de trois morceaux de tôle de première qualité fabriquée exprès, ayant 13 millimètres d'épaisseur dans sa partie cylindrique, et beaucoup plus vers le fond et près de l'orifice. Cet orifice, de 17 centimètres de diamètre, était fermé par une plaque de fer battu de $4^{\text{cent.}},5$ d'épaisseur et de 26 centimètres de diamètre. Elle portait en dessous une languette circulaire bien dressée sur sa face inférieure, qui était reçue dans une rainure de la même forme, pratiquée dans l'épaisseur du bord de la chaudière, et dont le fond était garni d'une lame de plomb. En dedans de cette rainure, on avait fait entrer, à force, de dedans en dehors, six boulons d'acier, à large tête, de 35 millimètres de diamètre, qui traversaient le couvercle, et dont la partie supérieure taraudée recevait un écrou à pans. En interposant entre l'écrou et le couvercle un anneau de plomb, ce métal s'introduisait, pendant le serrage, dans tous les interstices, de manière à fermer hermétiquement, même pour les plus fortes pressions.

Toute cette fermeture demandait impérieusement une matière sans défauts et un travail soigné. Le couvercle seul devait en effet pouvoir supporter, dans quelques expériences, un effort intérieur équivalent à près de 20,000 kilogrammes; et, bien que les dimensions eussent été calculées dans les suppositions les plus défavorables, avant de faire usage de cette chaudière, il était

prudent de l'essayer. C'est ce que nous avons d'abord voulu faire à l'aide d'une pompe à eau, telle que celles qui sont employées pour le service des presses hydrauliques. Pour appliquer à notre chaudière l'article du règlement concernant les essais préalables, il aurait fallu la soumettre à une pression de 150 atmosphères ; mais, bien avant ce terme, quelques fissures du métal et plusieurs des joints rivés laissaient sortir une quantité d'eau égale à celle que la pompe permettait d'injecter dans le même temps, de sorte que la pression ne pouvait plus être augmentée. En faisant ces essais, nous avons eu l'occasion de remarquer dans quelles erreurs on peut être jeté quand on estime la pression, comme on le fait ordinairement, par une soupape conique chargée d'un poids qui doit être soulevé. Indépendamment de la difficulté de connaître l'étendue de la surface exposée à la pression intérieure, l'adhérence très-variable de la soupape, selon sa position, avec les parois de la cavité où elle est reçue, peut occasioner des différences énormes, quoique la pression soit réellement la même. Il serait préférable d'employer des soupapes planes qui nécessiteraient, il est vrai, des soins assidus pour être en bon état, ou, mieux encore, un manomètre conique, lorsque les forces de compression ne dépasseraient pas 50 ou 60 atmosphères. Comme il nous aurait fallu beaucoup de temps pour adapter ce mécanisme à notre pompe, et que d'ailleurs la haute température à laquelle la chaudière devait être exposée, nous aurait encore laissés dans l'incertitude sur l'affaiblissement qui pouvait en résulter dans la cohésion des substances métalliques, nous avons préféré de la soumettre à une épreuve plus rassurante, en la plaçant dans les conditions mêmes de l'expérience, et sous l'influence d'une force expansive plus grande que celle qui devait faire le sujet de nos observations. C'est principalement pour cet essai que nous imaginâmes la soupape que l'on voit représentée en *bb'*, fig. 1, pl. II, et dont la construction offre l'avantage, que l'on n'obtiendrait pas avec celles qui sont communément usitées, de donner une libre issue à la vapeur, aussitôt que son élasticité a dépassé le terme pour lequel les deux poids ont été calculés d'avance.

Les poids mobiles sur les deux bras de levier sont composés de plusieurs pièces susceptibles d'être réunies ou séparées, ce qui permet de faire varier leur grandeur, selon la pression à laquelle on se propose d'atteindre, et le moindre soulèvement de la soupape les fait glisser, l'un vers le centre de mouvement, et l'autre vers l'extrémité du bras opposé, de manière à laisser constamment ouvert l'orifice par où la vapeur peut s'échapper.

Le refroidissement occasioné par la perte de vapeur à travers les jointures et par un vent assez violent, réuni à quelques autres dispositions peu favorables du fourneau provisoire établi dans les ateliers de Charenton, ne nous permit pas d'observer le soulèvement de la soupape dont la charge avait été calculée pour une élasticité de 60 atmosphères; mais nous avions eu la précaution de mettre un thermomètre, dont l'échelle pouvait être observée de loin avec une lunette, et la température de 240° à laquelle parvint l'intérieur de la chaudière, nous fit présumer, d'après quelques résultats obtenus en Angleterre, que nous avions dû approcher de ce terme, de sorte que l'épreuve ne fut pas poussée plus loin. On verra, par la suite, que, dans cette circonstance, la force de la vapeur n'avait été que la moitié environ de celle à laquelle nous croyons avoir soumis notre instrument.

Cette chaudière, ainsi essayée, fut établie sur un fourneau d'une masse assez considérable pour que le système n'éprouvât pas des variations trop brusques de température. Un tuyau de fer $dd'd''$, composé de plusieurs canons de fusil, s'élevait d'abord verticalement au-dessus du couvercle et sa branche latérale $d'd''$, légèrement inclinée, allait s'adapter par son autre extrémité à la tubulure moyenne du réservoir en fonte f. C'est par ce tuyau que la pression se transmettait au manomètre. On commençait par le remplir d'eau avant l'expérience, et, pour apprécier exactement la pression exercée par cette colonne, qui s'ajoutait à celle de la vapeur, on faisait continuellement tomber un filet d'eau froide sur des linges placés en V, près du coude supérieur. L'intérieur de l'appareil étant vide d'air, on conçoit qu'il s'établissait une distillation continuelle qui devait rem-

placer les petites portions de liquide que l'accroissement d'élasticité de la vapeur avait fait écouler dans le vase de fonte, et que, pendant toute la durée de l'expérience, le mercure était surmonté d'une colonne d'eau, qui s'élevait constamment jusqu'à la jonction du tuyau incliné avec le tuyau vertical *d*.

Le niveau variable tt' du mercure dans le réservoir de fonte était connu à chaque instant par l'observation de la colonne kp, communiquant, par le haut, avec le même réservoir, au moyen d'un tube de plomb OX. La hauteur du mercure au-dessus d'un repère fixe était prise sur la règle lm, déjà décrite. Enfin la force élastique de la vapeur s'obtenait en ajoutant à l'élasticité correspondant au volume de l'air du manomètre, la hauteur de la colonne mercurielle soulevée dans cet instrument au-dessus du niveau tt', et en retranchant la pression due à la colonne d'eau comprise entre ce même niveau et le point fixe d'. Cette dernière quantité, qui ne variait que de quelques centimètres, avait été déterminée relativement à un point fixe de la règle lm, et la position variable du sommet K servait à trouver ce qu'il fallait ajouter ou retrancher à cet élément dans chaque cas particulier.

La mesure exacte des températures présentait quelque difficulté. Le thermomètre, quel qu'il fût, ne devait point être exposé immédiatement à la pression de la vapeur; car, lors même qu'il aurait pu la supporter sans en être brisé, il aurait fallu tenir compte des effets de la compression dont l'évaluation eût été assez embarrassante; c'est pour obvier à cet inconvénient, que l'on a introduit dans la chaudière deux canons de fusil fermés par un bout et amincis au point de ne conserver que la résistance nécessaire pour ne point être écrasés pendant l'expérience. L'un descendait presque jusqu'au fond de la chaudière, l'autre ne dépassait pas le quart de sa profondeur.

C'est dans l'intérieur de ces cylindres remplis de mercure, que l'on plaçait les thermomètres; le plus court servant à donner la température de la vapeur, et le plus long celle de l'eau qui conservait encore la forme liquide. Ce moyen, le seul praticable dans des expériences de

cette nature, serait très-défectueux, si l'on ne réunissait pas les circonstances convenables pour rendre très-lentes les variations de température. C'est une des causes qui nous avaient fait donner à la chaudière et au fourneau des dimensions plus considérables que celles dont on aurait pu, sans cela, se contenter; mais nous nous sommes assurés, à plusieurs reprises, que, près du *maximum*, les plus légères variations d'élasticité de la vapeur, en plus ou en moins, étaient accompagnées de variations correspondantes dans les indi ations des thermomètres.

Si l'on se fût contenté de plonger les réservoirs de ces instrumens dans les enveloppes dont il vient d'être question, les corrections relatives à la température toujours beaucoup plus basse des tiges, situées au dehors, eussent été trop incertaines. Il est vrai qu'on aurait pu se dispenser de ce soin, en employant des thermomètres à poids; mais, les observations devant être très-multipliées, nous avons préféré conserver à l'instrument sa forme ordinaire, en donnant à la tige tout entière une température uniforme et facile à déterminer.

On voit, sur la fig. 2, pl. II, que cette tige se recourbait à angle droit au-dessus du couvercle de la chaudière, et était enveloppée par un tube de verre, dans lequel on faisait couler de l'eau provenant d'un grand réservoir. La température de ce liquide, qui variait très-lentement, se communiquait à la tige, et était accusée par un autre thermomètre plus petit, situé horizontalement à côté. A chaque observation, on avait soin de lire, après l'indication principale de chaque thermomètre, la température du mercure de la tige, et, par un calcul très-simple, on pouvait atteindre à la même précision que si le thermomètre tout entier eût été plongé dans la chaudière. Il est presque inutile de dire que ces instrumens avaient été calibrés, et qu'ils présentaient dans leur graduation, toute la précision que l'on sait maintenant leur donner.

D'après la description que nous venons de faire de l'appareil, on doit se représenter facilement la manière d'opérer; la chaudière étant chargée de la quantité d'eau

convenable, pour que le réservoir du petit thermomètre fût tout entier au-dessus de sa surface, on tenait le liquide en ébullition pendant 15 ou 20′, la soupape de sûreté étant ouverte, ainsi que l'extrémité *d′* du tube vertical, pour chasser complètement l'air atmosphérique et les gaz dissous ; on fermait alors toutes les ouvertures, et l'on réglait les robinets d'écoulement soit pour le manomètre, soit pour les tiges des thermomètres, soit enfin pour la condensation de la vapeur dans la partie V du tuyau de fer. On chargeait d'avance le fourneau d'une quantité de combustible plus ou moins grande, selon le degré plus ou moins élevé que l'on se proposait d'obtenir ; puis on attendait que la marche ascendante de la température se ralentît ; l'un de nous observait le manomètre, et l'autre les thermomètres ; et, lorsque le réchauffement ne faisait plus que des progrès très-lents, nous commencions à noter les indications simultanées du manomètre, des quatre thermomètres de la chaudière, et de la hauteur du mercure dans le tube latéral *op*. Nous prenions ainsi plusieurs nombres très-rapprochés, jusqu'à ce que nous eussions atteint le *maximum* : c'était seulement l'observation faite à ce terme qui était calculée. Les précédentes et les suivantes ne servaient qu'à garantir des erreurs de lecture. Lorsque le manomètre et les thermomètres avaient sensiblement baissé, on mettait une nouvelle dose de combustible, et l'on procédait de la même manière. On ne pouvait pas, à la vérité, obtenir ainsi la force élastique, correspondant à une température déterminée. Toutefois, en faisant un grand nombre d'observations, on a fini par avoir des termes assez rapprochés dans toute l'étendue de l'échelle. Nous avions l'intention de pousser les expériences jusqu'à trente atmosphères, mais la chaudière perdait une si grande quantité d'eau, qu'il nous fut impossible d'aller au-delà de 24. On verra bientôt qu'il serait permis de suppléer aux observations directes, même pour des pressions beaucoup plus éloignées de la limite à laquelle nous avons été contraints de nous arrêter.

Les explications précédemment données indiquent assez la manière dont les observations devaient être calculées. Comme toutes les échelles étaient arbitraires, ces

calculs ont exigé beaucoup de temps ; il serait inutile de rapporter ici tous les intermédiaires ; nous nous contenterons de donner les résultats définitifs. La comparaison des termes très-rapprochés a servi de vérification.

	Indication des numéros de l'observation.	Petit thermom.	Grand thermom.	Force élastique en mètres de mercure.	Force élastique en atmosphères de $0^{m},76$.	Condition des observations. (1)	Force élastique en mètres de mercure, à 0°.
1	29 oct. 3e	122·97	123·7	1.62916	2.14	max.	1.62916
2	25 oct. 1re	132·58	132·82	2.1823	2.87	a.	2.1767
3	28 oct. 1re	132·64	133·3	2.18726	2.88	p. max.	2.1816
4	28 oct. 2e	137·70	138·3	2.54456	3.348	a.	2.5386
5	29 oct. 5e	149·54	149·7	3.484	4.584	max.	3.4759
6	28 oct. 3e	151·87	151·9	3.69536	4.86	a.	3.6868
7	25 oct. 2e	153·64	153·7	3.8905	5.12	a.	3.881
8	2 nov. 1re	163·00	163·4	4.9489	6.51	max.	4.9383
9	30 oct. 4e	168·40	168·5	5,61754	7.391	max.	5.6054
10	28 oct. 4e	169·57	169·4	5.78624	7.613	a. l.	5.7737
11	23 oct. 3e	171·88	172·34	6.167	8.114	a.	6.151
12	28 oct. 5e	180·71	180·7	7.51874	9.893	p. max.	7.5001
13	25 oct. 4e	183·70	183·7	8.0562	10.6	a.	8.0352
14	28 oct. 6e	186·80	187·1	8.72218	11.48	a. l.	8.6995
15	22 oct. 2e	188·30	188·5	8.8631	11.66	max.	8.840
16	25 oct. 5e	193·70	193·7	10.0254	13.19	a.	9.9989
17	28 oct. 7e	198·55	198·5	11.047	14.53	a. l.	11.019
18	25 oct. 6e	202·00	201·75	11.8929	15.65	a.	11.862
19	24 oct. 1re	203·40	204·17	12.321	16.21	a. l.	12.2903
20	25 oct. 7e	206·17	206·10	13.0211	17.13	a.	12.9872
21	2 nov. 6e	206·40	206·8	13.0955	17.23	max.	13.061
22	24 oct. 2e	207·09	207·4	13.167	17.3	p. max.	13.1276
23	28 oct. 8e	208·45	208·9	13.7204	18.05	a.	13.6843
24	25 oct. 8e	209·10	209·13	13.8049	18.16	a.	13.769
25	25 oct. 9e	210·47	210·5	14.1001	18.55	p. max.	14.0634
26	28 oct. 9e	215·07	215·3	15.5407	20.44	a.	15.4995
27	28 oct. 10e	217·23	217·5	16.1948	21.31	a.	16.1528
28	28 oct. 11e	218·3	218·4	16.4226	21.6	p. max.	16.3816
29	30 oct. 8e	220·4	220·8	17.2218	22.66	a.	17.1826
30	30 oct. 11e	223·88	224·15	18.2343	23.994	max.	18.1894

La table précédente renferme les trente observations faites dans les conditions les plus favorables.

Les deux thermomètres s'accordent, en général, aussi parfaitement qu'on peut l'espérer dans des expériences de cette nature. Le plus grand écart est de 0°,7, et en-

(1) Les lettres a et a. l. signifient température ascendante ou lentement ascendante, p. presque.

core ne se fait-il remarquer que dans le bas de l'échelle; ce qui tient, sans doute, aux conditions spéciales de l'appareil. En effet, en supposant que le *maximum* de température fût rigoureusement le même dans la vapeur et dans l'eau, les deux thermomètres n'auraient pas dû marquer exactement le même degré; le réservoir du plus petit, surmonté d'une colonne de mercure beaucoup plus courte et plongé dans un milieu dont la faible densité retardait la communication de la chaleur, devait ressentir plus fortement l'influence du refroidissement qui s'opérait près du couvercle de la chaudière. Cette cause s'affaiblissait à mesure que la température s'élevait, parce que la quantité de chaleur que la vapeur pouvait céder, dans un même temps, à l'enveloppe du thermomètre, croissait à peu près dans le même rapport que sa densité. Aussi la différence des indications diminue-t-elle à mesure que les tensions deviennent plus fortes. Ceci s'applique aux observations dans lesquelles il s'est établi un *maximum*; pour celles qui ont été faites pendant un mouvement ascendant de la température, on remarque que les deux instrumens s'accordent beaucoup mieux; mais cela tient à ce que le grand thermomètre, surmonté d'une colonne de mercure beaucoup plus longue, exigeait plus de temps que l'autre pour se mettre en équilibre, et qu'au même moment il devait être plus éloigné que le petit de la température du milieu environnant.

D'après ces considérations, nous regardons comme plus exacts les nombres fournis par le thermomètre plongé dans l'eau, pour toutes les observations faites au *maximum* de température.

Pour qu'on n'ait pas à craindre que la vapeur fût réellement à une température plus basse que l'eau, nous avons eu soin de constater d'ailleurs, comme nous l'avons déjà dit, que le manomètre indiquait une diminution de tension au même moment où le grand thermomètre commençait à rétrograder, ce qui prouve que l'espace était saturé de vapeur pour la température marquée par l'instrument.

Nous avons construit la courbe de ces observations; elle offre une régularité parfaite. En choisissant deux

termes quelconques, même rapprochés, il n'est jamais arrivé qu'une observation intermédiaire tombât de l'autre côté de la corde qui réunissait les deux extrêmes.

On avait déjà entrepris de nombreuses recherches expérimentales sur le même sujet; mais elles ne s'étendaient, pour la plupart qu'à des pressions de 4 ou 5 atmosphères; quelques-unes seulement allaient jusqu'à huit.

En examinant avec attention les procédés mis en usage, lorsqu'ils ont été décrits avec soin, on peut y reconnaître les causes probables des différences que présentent leurs résultats comparés aux nôtres.

Les déterminations seules de Southern et de Taylor offrent avec celles-ci une conformité d'autant plus frappante, qu'elles ont été fournies par un mode d'observation totalement différent. A l'époque où nous avons calculé la table insérée au rapport provisoire, cité plus haut, nous les considérions déjà comme les plus vraisemblables; aussi ne trouvera-t-on, entre cette table et celle que nous allons donner, que des différences presque insignifiantes dans la partie de l'échelle qui leur est commune.

Au-dessus de 8 atmosphères, nous ne connaissions qu'un seul nombre isolé que M. Perkins avait communiqué à M. Clément. D'après ce célèbre ingénieur, à la température de 215° cent., la force de la vapeur serait de 35 atmosphères, tandis que nous l'avons trouvée seulement de 20. N'ayant aucun renseignement sur le mode d'observation, nous ne pouvons nous expliquer comment l'auteur a pu se tromper de 15 atmosphères sur l'élasticité, ou de 30° sur la température; car la multiplicité et la progression régulière de nos résultats ne permettent pas de supposer que l'erreur soit de notre côté.

C'est depuis peu de temps seulement que nous avons découvert, dans un ouvrage allemand (1), fort peu

(1) Jahrbücher des k. k. polytechnisches Institutes in Wien, t. 1, p. 144. 1819. — Polytechnisches Journal von

répandu en France, l'*Annuaire de l'institution polytechnique de Vienne*, une série d'observations faites avec beaucoup de soin par Arzberger, professeur dans cet établissement.

C'est encore en déterminant l'effort nécessaire pour s'opposer au soulèvement d'une soupape à levier, que l'élasticité de la vapeur est mesurée. Quoique ce procédé soit toujours inférieur, pour l'exactitude, à celui que nous avons employé, on peut présumer que la précaution de prendre une soupape sphérique d'acier, reposant sur le contour d'un orifice circulaire, pratiqué dans une autre pièce de même matière, et la perfection du travail de toutes les autres pièces de la machine, ont dû atténuer beaucoup les erreurs sur la mesure de l'élasticité; mais, selon toute apparence, c'est l'évaluation de la température qui a toujours été portée trop haut. L'enveloppe du thermomètre qui plongeait immédiatement dans l'eau, ayant été soumise à toute la pression intérieure, a dû éprouver une diminution de capacité, et faire juger la température plus élevée qu'elle ne l'était réellement. Cette erreur, dont nous ne saurions apprécier au juste l'étendue, et qui varierait avec l'épaisseur de chaque enveloppe, eût été sans doute beaucoup plus forte encore, s'il ne s'en fût produit en même temps une autre en sens contraire. La tige du même instrument, placée horizontalement en dehors de la chaudière, ne pouvait participer à l'échauffement du réservoir, et pourtant l'auteur n'indique aucune correction relative à cette circonstance. Il est donc très-probable que la plus grande élasticité observée par Arzberger était effectivement de 20 atmosphères environ; mais il attribue à cette tension la température de 222°, qui correspond, selon nous, à 23 atmosphères. Tous les autres termes sont affectés par les mêmes causes d'une erreur semblable, mais moindre à mesure que les tensions décroissent.

La loi physique qui exprimerait exactement la force

Dingler, t. XII, p. 17. — Bulletin des Sciences technologiques, t. 1, p. 123.

élastique de la vapeur en fonction de la température, ne se manifeste pas plus sur nos observations que sur celles que l'on possédait déjà dans la partie inférieure de l'échelle thermométrique. On n'y parviendra sans doute que par des considérations théoriques, et lorsqu'on connaîtra les densités qui correspondent à ses divers degrés d'élasticité. En attendant, on peut chercher une formule d'interpolation propre à faire connaître les forces élastiques pour un point quelconque de l'échelle thermométrique.

Nous allons passer en revue quelques-unes de celles que l'on a proposées jusqu'à ce jour.

La plupart n'ont été appliquées qu'à des pressions équivalentes à un petit nombre d'atmosphères; et, bien que dans cet intervalle elles aient pu offrir une approximation suffisante pour les usages ordinaires, on ne sera pas étonné qu'elles ne puissent plus convenir au-delà de ces limites.

La première formule est celle de M. Prony, qui avait été imaginée pour représenter les observations de Bétancourt. La longueur des calculs nécessaires pour déterminer les six constantes qui entrent dans cette formule, et même pour en faire usage lorsqu'elles sont connues, a fait renoncer à ce mode d'interpolation (1).

M. Laplace (2), se fondant sur la loi approximative annoncée par Dalton, savoir : que les forces élastiques de la vapeur croissent à peu près en progression géométrique pour les températures en progression arithmétique, représente la force élastique par une exponentielle, dont l'exposant serait développé en série parabolique. Les deux premiers termes lui avaient paru suffisans; mais M. Biot (3) prouva la nécessité d'en prendre un troi-

(1) Cette formule est $z = \mu_{\prime}\rho_{\prime}^{x} + \mu_{\prime\prime}\rho_{\prime\prime}^{x} + \mu_{\prime\prime\prime}\rho_{\prime\prime\prime}^{x}$, où z est la force élastique de la vapeur et x la température. *Archit. hydrauliq.*, t. II, p. 192.

(2) *Mécanique céleste*, t. IV, p. 233.

(3) *Traité de phys.*, t. I, p. 277 et 350.

sième. On peut s'assurer que ce genre d'expression est un de ceux qui s'écartent le plus des observations, quand on sort des limites entre lesquelles les données ont été prises pour calculer la valeur des coëfficiens indéterminés. Si on voulait embrasser, dans la même formule, l'ensemble des observations que l'on possède aujourd'hui, il faudrait prendre cinq ou six termes de la série, ce qui rendrait le calcul interminable. Nous pensons que cette méthode doit être entièrement abandonnée. La formule de M. Ivory, absolument de la même nature, quoique ses coëfficiens aient été calculés par un autre procédé, présenterait le même inconvénient. A la plus haute température de nos expériences, elle donnerait une force élastique plus que double de celle que l'on observe. (*Philosoph. Magazine new series*, vol. 1, p. 1.)

Le docteur Ure a proposé une méthode facile dans son emploi, et qui s'accorde assez bien avec l'expérience, tant qu'on ne s'élève pas au-dessus de 5 ou 6 atmosphères. Il a remarqué qu'à partir de 210° Fahrenheit, où la force élastique est de $28^p,9$ (mes. ang.), si l'on s'élève de 10° de la même échelle, la nouvelle force élastique s'obtient en multipliant la précédente par 1,23; pour 10° au-dessus, en multipliant par 1,22, et ainsi de suite, en diminuant le facteur d'une unité de l'ordre du dernier chiffre pour chaque accroissement de 10°. Indépendamment de ce que cette règle ne permettrait pas de résoudre la question inverse, on voit qu'à la température de 440° Far., qui est à peu près la limite supérieure de nos observations, une augmentation de 10° ne donnerait aucun accroissement de force expansive; et que, pour des températures un peu plus élevées, la force élastique diminuerait : ce qui est absurde.

M. Roche, professeur de mathématiques à l'École d'artillerie de la marine à Toulon, a envoyé à l'Académie, au commencement de l'année dernière, un Mémoire sur la loi des forces élastiques des vapeurs. Ce n'est pas seulement une interpolation propre aux usages des arts que l'auteur se propose d'établir; il regarde la formule à laquelle il parvient, comme une loi physique

déduite par le calcul des principes les plus généraux de la théorie des vapeurs.

Il serait trop long d'entrer ici dans l'examen détaillé des raisonnemens sur lesquels M. Roche se fonde ; nous ne croyons pas qu'ils puissent obtenir l'assentiment des physiciens. Nous reconnaissons néanmoins que la formule à laquelle il est conduit (1) est une de celles qui s'accordent le mieux avec les observations. Cet accord ne serait cependant que très-imparfait si l'on employait le coëfficient déduit des observations faites au-dessous de 100°; mais, en le calculant d'après les données précédentes, et en prenant la moyenne des valeurs relatives à sept observations choisies dans l'intervalle de 1 à 24 atmosphères, la formule n'est en erreur que d'un degré à 24 atmosphères et d'un dixième seulement vers 2 atmosphères.

A peu près à la même époque, M. Auguste de Berlin (2) fit connaître une formule qui a cela de commun avec la précédente, que la force élastique y est représentée par une exponentielle, dont l'exposant fractionnaire renferme la température au numérateur et au dénominateur (3) ; mais l'auteur fait usage de considé-

---

(1) Cette formule est $F = 760 \times 10^{\frac{mx}{1 + 0,03x}}$, où F exprime la force de la vapeur en millimètres de mercure et x la température en degrés centigrades, à partir de 100°, positivement en dessus et négativement en dessous. La valeur moyenne de m déduite de nos observations serait $m = 0,1644$.

(2) *Annalen der Physik und Chemie*, 1828, n° 5, p. 128; et *Bulletin universel*, t. x, p. 302.

(3) La formule est $e = a \left(\frac{b}{a}\right)^{\frac{(\omega + n)t}{n(\omega + t)}}$ où e est l'élasticité en mètres de mercure, a l'élasticité de la vapeur à 0°, $b = 0,76$, $n = 100$, $\omega = 266\frac{2}{3}$, et t la temp. cent., à partir de la glace fondante.

En la réduisant en nombres,

$$\log. e = \frac{23,945371\, t}{800 + 3t} - 2,2960383.$$

rations différentes pour l'établir; et, d'ailleurs, les températures n'y sont pas comptées sur le thermomètre à mercure; on les suppose ramenées aux indications du thermomètre à air. Nous avons calculé la température qui, d'après cette formule, correspondrait à une tension de 24 atmosphères; on la trouve égale à 214°,37. L'observation donne 224°,2 sur le thermomètre à mercure, qui se réduiraient à 220°,33, seulement, sur le thermomètre à air. La différence est donc de 6° environ; ou, si l'on recherchait l'élasticité pour la température de 220° (ther. à air), on trouverait un excès de plus de deux mètres de mercure.

On trouve encore, dans le n° 19 du *The Edinburgh Journal of sciences*, p. 68, une autre formule proposée par M. Tregaskis, qui croit avoir vérifié, sur les anciennes observations, que les forces élastiques croissent en progression géométrique dont la raison est 2, lorsque les températures croissent aussi en progression géométrique dont la raison serait 1,2. Cette formule ne satisfait point aux observations faites à des températures élevées. On voit que cela revient à supposer que les élasticités croissent comme une certaine puissance des températures. Pour savoir si telle est en effet la loi du phénomène, nous avons déterminé l'exposant de cette puissance d'après le terme le plus élevé du tableau précédent, qui, selon toute apparence, est affecté de la moindre erreur; la formule ainsi construite a ensuite été comparée aux autres termes. Les écarts de 2°, qui se sont alors manifestés, montrent bien que les variations de la force de la vapeur ne peuvent pas être représentées par le concours de deux progressions géométriques.

Presque toutes les autres formules proposées jusqu'ici reposent sur une même idée, et ne diffèrent que par les constantes qui y entrent. M. Young paraît être le premier qui ait employé ce mode d'interpolation, qui consiste à représenter les forces élastiques de la vapeur par une certaine puissance de la température augmentée d'un nombre constant. M. Young avait trouvé que l'exposant 7 satisfaisait aux expériences connues à l'époque

de la publication de son ouvrage(1). Creighton (2) prit l'exposant 6, qui lui parut mieux s'accorder avec les résultats du docteur Ure. M. Southern (3) adopta le nombre 5,13, qu'il détermina sans doute par tâtonnement. M. Tredgold (4) rétablit l'exposant de Creighton, en changeant le coëfficient; enfin, M. Coriolis (5), dans l'intéressant ouvrage qu'il vient de publier, s'arrête à l'exposant 5,355, déduit des observations de Dalton au-dessous de 100°, et de la table que nous avons donnée dans le rapport provisoire adressé au Gouvernement (6). Cette formule diffère très-peu de celle que nous avions employée à cette époque pour calculer la table dont il vient d'être question; elle satisfait très-bien aux observations extrêmes et ne s'écarte que de 2 ou 3 dixièmes de degré des nombres intermédiaires; mais nous préférons, comme étant d'un usage plus facile et d'une exactitude encore plus parfaite, la formule $e = (1 + 0,7153\,t)^5$, où e exprime l'élasticité en atmosphères de $0^m,76$, et t la température à partir du 100e degré, positivement en dessus et négativement en dessous, en prenant pour unité l'intervalle de 100°. Le seul coëfficient qui entre dans cette expression a été déduit du terme le plus élevé de nos observations.

Nous avons réuni dans un même tableau les valeurs que donneraient, pour les principaux termes de la série, les quatre formules qui s'écartent le moins de l'expérience et qui ne sont pas d'un calcul trop pénible.

---

(1) *Natural philos.*, t. II, p. 400.

(2) *Philosophical Magazine*, t. LIII, p. 266.

(3) Robison, *Mecan. philosophy*, t. II, p. 172.

(4) *Traité des machines à vapeur*, 1828, in-4°, trad. de Mellet, p. 101.

(5) *Du calcul de l'effet des machines*, 1829, in-4°, p. 58. La formule est $e = \left(\frac{1 + 0,01878\,t}{2,878}\right)^{5,355}$, où e exprime l'élasticité en atmosphères de $0^m,76$, et t la température en deg. centig., à partir de 0°.

(6) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVII, p. 101.

Nos des observations.	Élasticité en mètres de mercure à 0°.	Élasticité en atmosph. de $0^m,76$.	Températ. observée.	Température calculée par la formule de Tredgold. (1)	Température calculée par la formule de Roche, coëff. moyen. (2)	Températ. calculée par la formule de Coriolis. (3)	Températ. calculée. par la formule adoptée. (4)
1	1·62916	2·14	123°,7	123°,54	123°,58	123°,45	122°,97
3	2·1816	2·8705	133 ,3	133 ,54	133 ,43	133 ,34	132 ,9
5	3·4759	4·5735	149 ,7	150 ,39	150 ,23	150 ,3	149 ,77
8	4·9383	6·4977	163 ,4	164 ,06	163 ,9	164 ,1	163 ,47
9	5·6054	7·3755	168 ,5	169 ,07	169 ,09	169 ,3	168 ,7
15	8·840	11·632	188 ,5	188 ,44	188 ,63	189 ,02	188 ,6
21	13·061	17·185	206 ,8	206 ,15	207 ,04	207 ,43	207 ,2
22	13·137	17·285	207 ,4	206 ,3	206 ,94	207 ,68	207 ,5
25	14·0634	18·504	210 ,5	209 ,55	210 ,3	211 ,06	210 ,8
28	16·3816	21·555	218 ,4	216 ,29	218 ,01	218 ,66	218 ,5
30	18·1894	23·934	224 ,15	222 ,09	233 ,4	224 ,0	224 ,02

En comparant les cinq dernières colonnes de ce tableau, on voit que, jusqu'à 3 ou 4 atmosphères, les trois premières colonnes représentent assez fidèlement les observations ; mais, à partir de là, la quatrième formule, qui est celle que nous avons adoptée, est constam-

---

(1) $t = 85\sqrt[6]{f} - 75$, t étant la température en degrés centigrades, à partir de 0°, et f l'élasticité en centimètres de mercure.

(2) $t = \dfrac{11(\log f - \log 760)}{0,1644 - 0,03(\log f - \log 760)}$, t étant la température en degrés centigrades au-dessus de 100°, et f l'élasticité en millim. de mercure.

(3) $t = \dfrac{2,878\sqrt[5,355]{f} - 1}{0,01878}$, t est la température en degrés centigrades, à partir de 0°, et f l'élasticité en atmosphères de $0^m,76$.

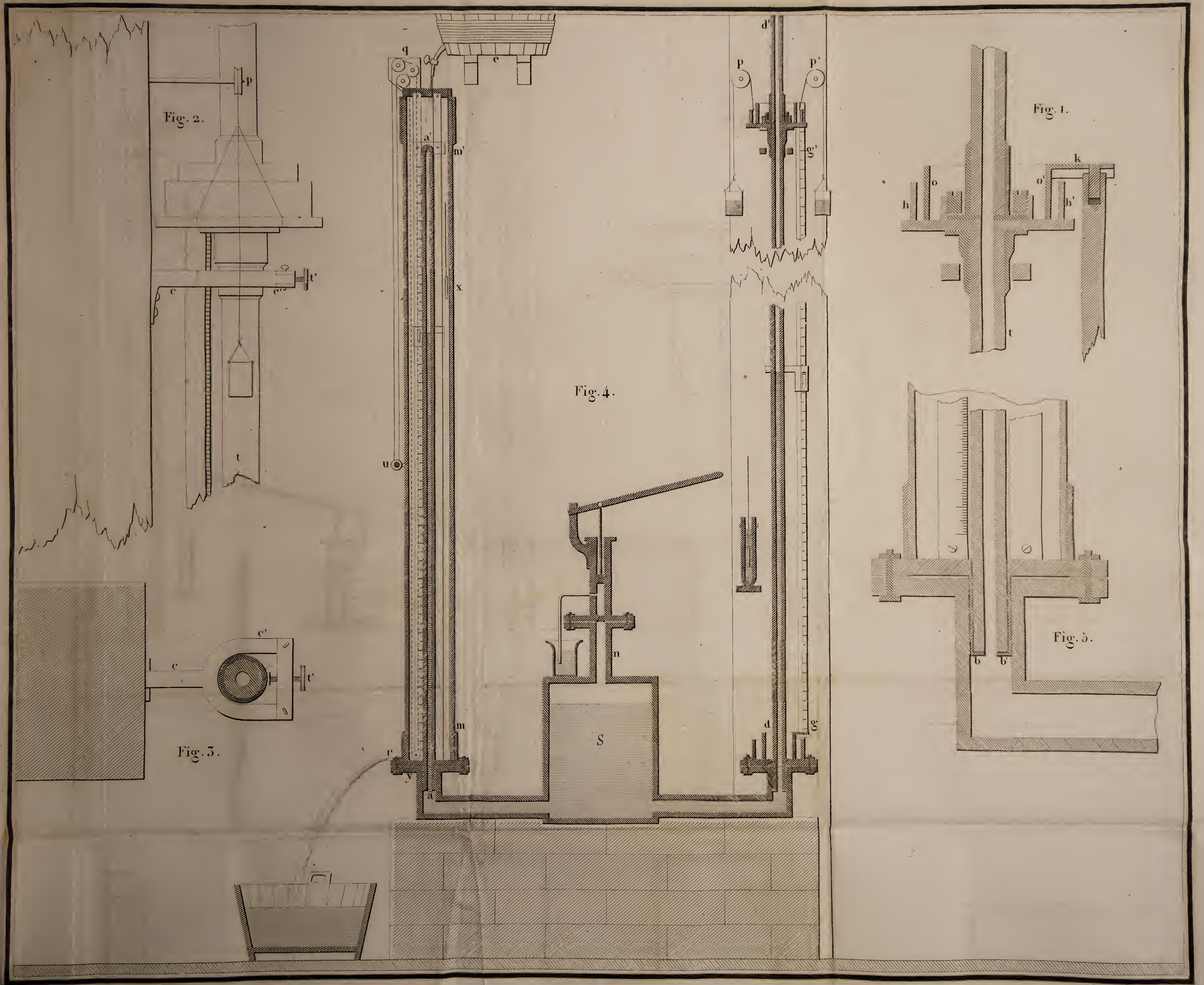
(4) $t = \dfrac{\sqrt[5]{f} - 1}{0\ 7153}$, t est la température en degrés centigrades, à partir de 100°, en prenant pour unité l'intervalle de 100°, et f l'élasticité en atmosphères de $0^m,76$.

ment plus rapprochée des résultats de l'expérience. La plus grande différence est de 0°,4; presque toutes les autres ne sont que de 0°,1. L'écart plus considérable, qui se remarque dans les deux premiers termes, serait de peu de conséquence dans cette partie de l'échelle, pour les applications aux arts, et l'on pourrait se servir de la formule, même dans cet intervalle. Quoique par la nature du procédé expérimental que nous avons employé, les erreurs doivent être proportionnellement plus fortes pour les basses pressions, il n'est pas probable que la formule soit en défaut par cette cause, car on s'aperçoit que, pour des pressions plus petites qu'une atmosphère, la divergence augmente de plus en plus à mesure que l'on descend plus bas. Il paraît donc que l'emploi de la formule doit être restreint aux tensions supérieures à une atmosphère. On pourra continuer de se servir de celle de Tredgold jusqu'à 100° ou même 140°.

Ayant ainsi trouvé une formule très-simple qui s'accorde aussi parfaitement avec l'expérience, on peut s'en servir pour dresser la table qui faisait l'objet principal de ces recherches; et, comme le seul coëfficient qui y entre a été déterminé à l'aide du dernier terme de la série, on ne peut douter, en voyant sa coïncidence avec les termes précédens, qu'elle ne s'étende beaucoup au-delà sans erreur notable; nous sommes persuadés qu'à 50 atmosphères, l'erreur ne serait pas d'un degré.

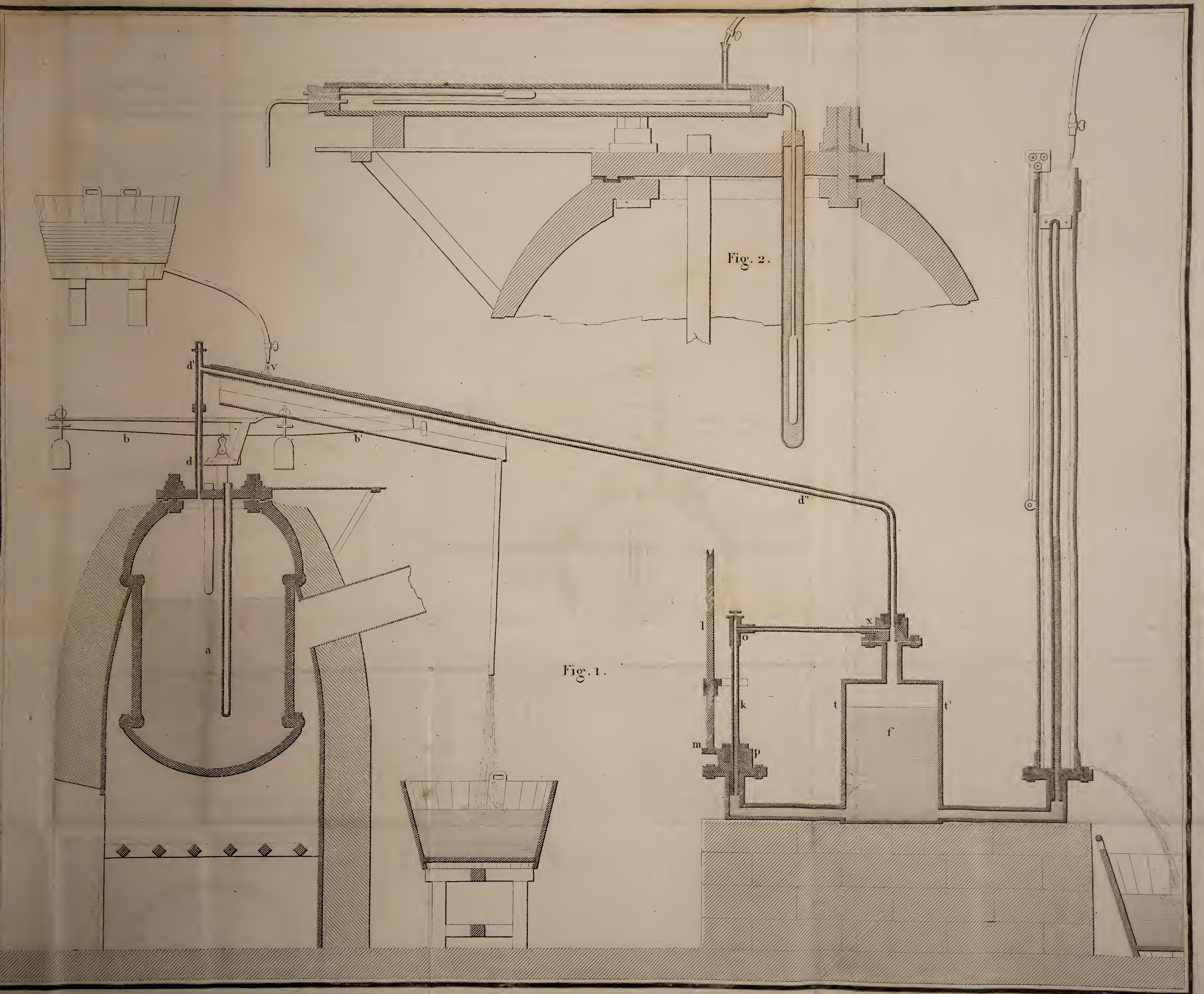
La table suivante renferme les températures calculées pour des pressions qui croissent par demi-atmosphères, depuis 1 jusqu'à 8, et par atmosphères, de 8 à 24, où s'arrête l'observation, et, enfin, par 5 atmosphères de 25 à 50, en supposant que la formule s'étende jusque-là.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	771,90	— 9,4	79	771,66	— 6,5	78	771,00	— 4,2	78	770,88	— 3,4	85	— 3,1	—11,8	Couvert.	N.
2	769,32	— 1,3	85	768,18	+ 0,3	84	767,92	+ 0,3	80	768,22	— 0,0	84	+ 0,3	— 2,5	Couvert.	N. E.
3	767,52	— 0,0	88	766,54	+ 0,5	87	765,52	— 0,0	86	765,20	— 1,5	87	+ 0,5	— 2,0	Couvert.	N. E.
4	764,55	— 2,8	88	764,08	— 1,8	84	763,34	— 2,0	85	764,55	— 3,8	86	— 1,8	— 4,5	Couvert.	N. E.
5	765,80	— 5,5	85	766,22	— 4 5	82	765,66	— 4,0	82	765,50	— 5,0	86	— 4,0	— 5,7	Couvert.	S E.
6	768,02	— 2,3	89	767,57	+ 0,5	89	766,66	+ 1,8	89	765,18	— 0,1	88	+ 1,8	— 4,5	Couv., brouil. épais.	E. S. E.
7	756,86	+ 0,7	89	754,41	+ 0,7	89	753,41	+ 1,6	89	753,65	+ 2,0	90	+ 2,0	+ 0,5	Couvert.	S. O.
8	756,01	+ 1,0	88	755,85	+ 2,6	85	756,45	+ 2,0	88	759 04	— 0,0	87	+ 2,6	— 1,3	Petites éclaircies.	N.
9	761,03	— 0,0	89	760 56	+ 1,5	84	760,00	+ 1,5	83	757,57	— 0,6	89	+ 1,5	— 1,0	Couvert.	N.
10	750,45	+ 0,5	90	749,94	+ 2,0	74	749,24	+ 1,5	77	749,33	+ 0,8	83	+ 2,0	+ 0,3	Couvert.	N. O. assez fort.
11	746,52	+ 1,7	89	745,55	+ 1,0	90	744,88	+ 1,2	84	743,85	— 0,2	90	+ 1,7	— 1,2	Neige.	O. fort.
12	747,30	— 2,8	80	748,81	— 2,3	80	749,70	— 1,8	82	751,74	— 4,6	80	— 1,8	— 5,3	Couvert.	N.
13	752,63	— 4,7	82	751,26	— 2,7	78	750,42	— 3,7	79	751,10	— 5,5	80	— 2,7	— 8,5	Couvert.	N.
14	753,66	— 9,1	80	753,90	— 8,3	73	753,88	— 8,0	74	[illegible],00	—11 6	82	— 8,0	—12,3	Couvert.	N. E.
15	755,24	—11,1	85	754,74	— 7,5	78	754,53	— 8,2	80	754,45	— 9,5	87	— 7,5	—12,4	Couvert.	N. O.
16	755,46	— 8,5	84	755,57	— 6,0	84	755,57	— 5,8	85	756,08	—10,4	83	— 5,8	—14,0	Neige.	S. E.
17	756,48	—15,7	78	756,40	—12,2	76	756,60	—10,0	75	757,22	—14 1	80	—10,0	—17,2	Beau.	S. E.
18	757,50	—10,0	86	757,04	— 7,5	80	756,70	— 7,0	80	756,17	— 7,8	84	— 7,0	—10,5	Couvert.	S. E
19	758,27	— 5,7	85	750,32	— 3,6	84	748,18	— 2,7	84	742,96	— 0,0	90	+ 1,0	— 6,7	Couvert	S. E.
20	732,43	+ 3,5	89	731,04	+ 4,6	87	733,84	+ 3,5	88	739,96	+ 2,1	90	+ 4,6	+ 0,5	Couvert.	S. très-fort.
21	747,76	+ 1,6	88	747,87	+ 3,7	80	748,07	+ 3,7	81	748,77	+ 0,7	88	+ 4,0	+ 0,5	Petites éclaircies.	S.
22	748,67	+ 1,5	82	748,83	+ 2,0	82	748,72	+ 2,3	84	750,33	+ 2,0	85	+ 2,3	+ 0,7	Pluie.	S. E.
23	753,35	+ 1,2	88	753,66	+ 4,7	83	753,23	+ 5,2	86	753,80	+ 3,7	90	+ 5,7	+ 0,7	Légers nuages.	S. E.
24	755,37	+ 3,8	90	756,17	+ 6,8	87	756,44	+ 6,0	88	758 25	+ 3,8	90	+ 6,8	+ 2,3	Couvert.	S. E.
25	762,42	+ 3,0	89	762,96	+ 5,0	88	763,44	+ 5,2	85	764,23	+ 2,4	88	+ 6,0	+ 1,7	Nuageux.	N.
26	764,23	+ 1,5	90	763,46	+ 4,3	88	762,00	+ 5,3	85	761,10	+ 1,8	89	+ 6,0	+ 1,5	Nuageux.	N. E.
27	756,64	+ 1,5	89	755,53	+ 2,2	86	754,60	+ 1,5	87	754,40	+ 0,4	89	+ 2,2	+ 0,4	Couvert	S.
28	757,66	— 2,0	88	758,62	— 0,6	84	758,93	+ 0,5	88	760,70	— 1,0	84	+ 0,5	— 1,8	Couvert.	N. E.
29	760,80	— 2,0	84	761,27	— 2,0	79	760,60	— 2,5	76	760,60	— 4,2	80	— 2,0	— 5,5	Couvert.	N.
30	757,85	— 5,5	80	757,35	— 2,5	69	756,06	— 0,8	54	755,00	— 1,9	58	— 0,8	— 6,3	A demi-couvert.	N.
31	757,12	—10,5	76	757,94	—10,2	67	758,03	— 9,0	59	759,27	—11,5	61	— 8,0	—11,5	Serein.	E. N. E.
1	763,15	— 1,9	87	762,50	— 0,5	84	761,92	— 0,2	84	761,91	— 1,2	86	— 0,2	— 3,3	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	751,55	— 6 2	84	750,46	— 4,4	81	750,43	— 4,3	81	750,85	— 6,2	85	— 3,6	— 9,0	Moyenn. du 11 au 21	Cour, 1,650
3	756,53	— 0,5	86	756,70	+ 1,2	82	756,37	+ 1 6	79	756 95	— 0,3	83	+ 2,1	— 1,6	Moyenn. du 21 au 31.	Terrasse, 1,500
	757,06	— 2,8	85	756,56	— 1,1	82	756,25	— 0,9	81	756,53	— 2,5	84	— 0,5	— 4,5	Moyennes du mois, — 2,5.	



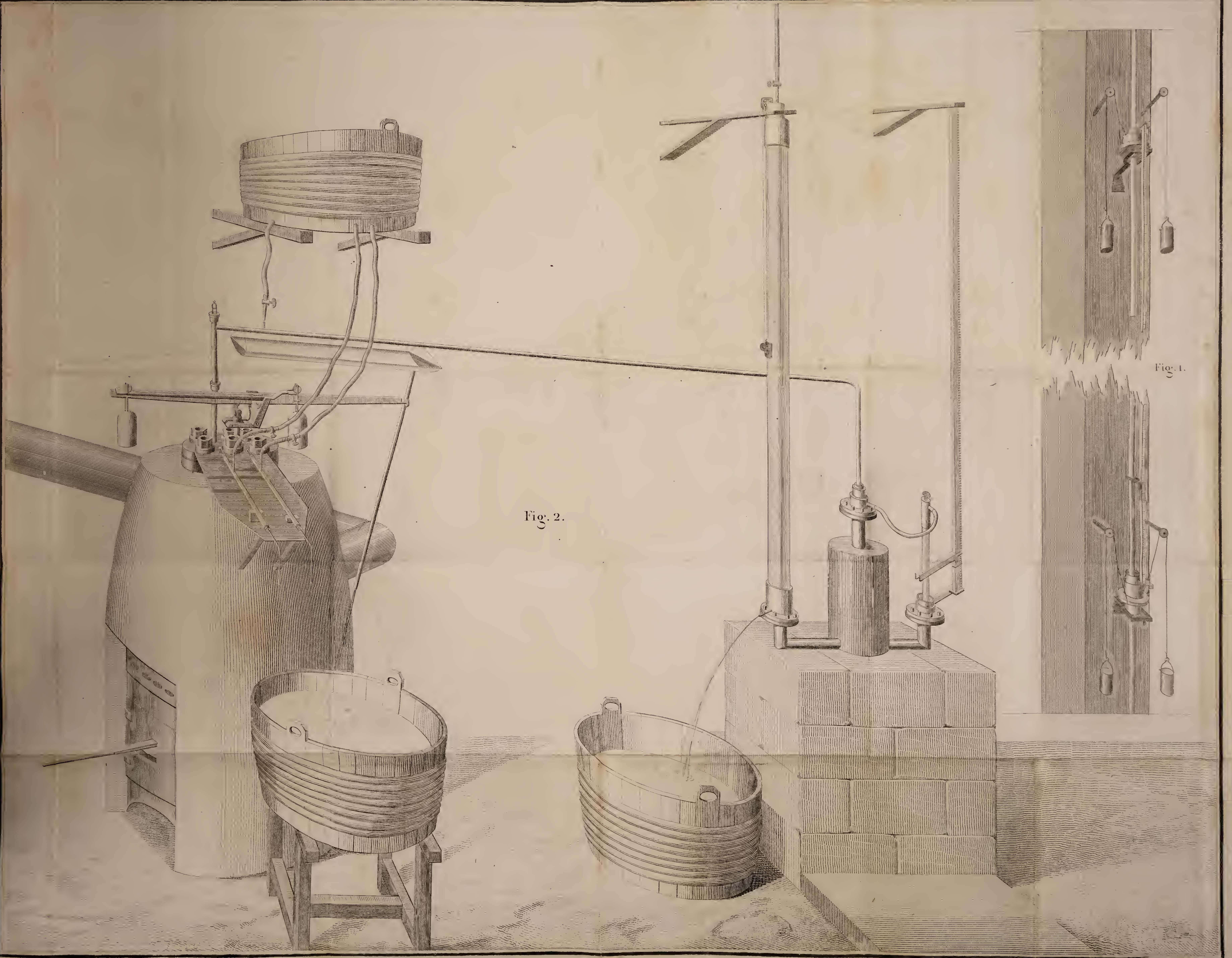
A. Dulong del.

Adam sc.



A. Dulong del.

Adam sc.



A. Delongz del. Adam sc.

De *l'action de différens acides sur l'iodate neutre de potasse ; iodates acides de cette base ou bi-iodate et tri-iodate de potasse. — Chloro-iodate de potasse. — Nouveau moyen d'obtenir l'acide iodique.*

Par M. Sérullas.

(Lu à l'Académie royale des Sciences, le 7 décembre 1829.)

L'un des travaux les plus importans de la Chimie moderne, et qui ont le plus coopéré au développement de l'esprit philosophique qui dirige aujourd'hui dans les recherches chimiques, est, sans contredit, le Mémoire de M. Gay-Lussac sur l'iode. L'histoire de ce corps si curieux, dont les applications utiles s'étendent journellement, y est présentée avec une précision d'autant plus remarquable, qu'on se rappelle avec quelle rapidité ce travail a été exécuté. Par ce motif, l'auteur a été forcé, en quelques points, de se borner à des généralités qui, jusqu'à ce jour, sont restées dépourvues des expériences de détail qu'elles indiquent naturellement. C'est ainsi qu'il est dit (*Annales de Chimie*, tom. XCI, pag. 77), à l'occasion des iodates, que les *acides sulfurique*, *nitrique*, *phosphorique*, *ne peuvent avoir d'action sur eux, à une température ordinaire, qu'autant qu'ils s'emparent d'une portion de la base.* C'est l'étude plus spéciale que j'ai faite de cette action, qui a donné lieu aux observations qui font le sujet de ce Mémoire.

Bi-iodate de potasse.

Déjà j'avais fait connaître (*Annales de Chimie et de Physique*, tom. XXI, pag. 179), que du chlorure d'iode dissous dans l'alcool, mêlé à une dissolution alcoolique de potasse, laissait précipiter de l'iodate acide de potasse; mais je n'avais pas déterminé les proportions dans lesquelles s'y trouvait l'acide. En voulant remplir cette lacune, j'ai été conduit à obtenir plus simplement et très-abondamment ce composé salin.

On y parvient en saturant incomplètement par une dissolution de potasse caustique ou carbonatée pure, une dissolution aqueuse de chlorure d'iode. Par le refroidissement, car il y a élévation de température, il se précipite une matière cristalline qui est un composé, à proportions définies, de chlorure de potassium et d'iodate acide de potasse; *chloro-iodate de potasse.*

Après avoir séparé, par décantation, ce dépôt cristallin, que l'on peut avoir plus abondamment par un repos prolongé, on le dissout, on le filtre, et on le place dans une étuve à 25. En vingt-quatre heures, si la dissolution est suffisamment étendue, vu le peu de solubilité du sel qui va se former, on a des cristaux très-réguliers et très-purs d'iodate acide de potasse, qui sont des prismes droits, rhomboïdaux, terminés par deux sommets dièdres : 75 parties d'eau en dissolvent une de bi-iodate, à la température de 15°.

On achève la saturation de la liqueur décantée pour retirer, à la manière accoutumée, de l'iodate neutre.

Analyse du bi-iodate de potasse.

Le bi-iodate de potasse a été parfaitement desséché, jusqu'à ce point qu'il ne se montrait plus d'eau dans le tube où s'opérait la dessiccation, qui n'est complète qu'au moment où de légères vapeurs violettes apparaissent.

5 décig. ont été placés dans un petit tube de verre soigneusement pesé, puis chauffés graduellement jusqu'au rouge. Après la disparition des vapeurs violettes et la cessation du dégagement d'oxigène, le résidu, maintenu un certain temps en fusion, a été très-exactement et constamment de

Iodure de potassium....... 2$^{\text{déci.}}$,10,

lequel, pour contre-épreuve, traité par le nitrate d'argent, a fourni

Iodure d'argent............. 3,00.

5 décig. ont été chauffés dans un tube courbé, fermé par un bout, et dont l'extrémité ouverte plongeait dans un verre contenant une dissolution légère de potasse caustique. L'iode volatilisé s'est condensé et dans l'eau, et dans une partie du tube d'où il a été enlevé par l'eau de potasse, et ainsi converti en iodure de potassium; on y a versé une ou deux gouttes d'acide sulfureux pour faire passer à l'état d'iodure le peu d'iodate qui a dû se former, puis du nitrate d'argent, qui a produit un précipité d'iodure d'argent, qu'on a lavé d'abord à l'eau acidulée avec de l'acide nitrique, pour dissoudre la petite quantité de sulfate d'argent, et l'oxide de ce métal

mis en liberté par l'excès de potasse, enfin à l'eau pure; le résidu sec était de

Iodure d'argent............ $3^{déci.}$,00.

5 décig. dissous dans l'eau, traités directement par l'acide sulfureux, par le nitrate d'argent, le précipité lavé, comme précédemment, à l'acide nitrique léger, puis à l'eau, a donné

Iodure d'argent............ 6,150.

Le calcul, dans la supposition que l'iodate acide est formé de 1 atome de potasse et de 2 atomes d'acide, donne très-approximativement les mêmes chiffres que ceux établis ci-dessus par l'expérience:

Car l'iodate neutre contient

1 atome de potasse....	22,246;
1 atome d'acide iodique..	77,754.
En ajoutant 1 atome d'acide......	77,754,
on aura........................	177,754.

Donc 5 sont formés de

Potasse.................	0,6256;
Acide iodique............	4,3735.
	4,9991.
Ce dernier renferme iode.........	3,3132.
Laquelle quantité s'unit à argent...	2,9560.
Iodure d'argent...........	6,2288.

On a obtenu, dans la précipitation totale de l'iode, en agissant directement par acide sulfureux, nitrate d'argent, etc.................. 6,1500.

Et séparément,

1° Pour résidu de la décomposition par la chaleur.............. 3,00 ;
2° Pour la partie d'iode volatilisée et condensée dans la même opération...................... 3,00.

Il résulte très-évidemment de ces expériences, répétées un très-grand nombre de fois, que l'analyse de l'iodate neutre de potasse, faite par M. Gay-Lussac, est très-rigoureusement exacte ; et que l'iodate acide dont il est maintenant question, est bien formé de 1 atome de potasse et de 2 atomes d'acide ; c'est-à-dire qu'il contient le double d'acide que l'iodate neutre, et qu'il est conséquemment un bi-iodate.

Tri-iodate de potasse.

Lorsqu'on fait agir les acides sulfurique, nitrique, phosphorique, hydro-chlorique, hydro-fluorique silicé, sur l'iodate neutre de potasse, une portion de la base lui est enlevée, et il en résulte un iodate acide, mais qui contient deux fois plus d'acide que l'iodate neutre : sa forme cristalline est généralement rhomboïdale.

Pour obtenir cet iodate acide, on doit préférer l'acide sulfurique. On chauffe une dissolution d'iodate neutre de potasse avec un grand excès d'acide sulfurique. Après filtration, la dissolution, qui ne doit pas être concentrée, est abandonnée à elle-même, préférablement dans une étuve à 25°. Il se forme assez promptement des cristaux rhomboïdaux d'une admirable régularité, d'une parfaite transparence, qui sont du tri-iodate de potasse très-pur ; car l'iodure résultant de sa décomposition par la chaleur, chauffé ensuite avec de l'acide nitrique pour

expulser l'iode, laisse un résidu qui, dissous, n'a pas donné, par les sels barytiques, de traces d'acide sulfurique.

Un caractère qui distingue le tri-iodate du bi-iodate, indépendamment de la forme cristalline différente, c'est la propriété qu'a le premier de prendre, avec le temps, une légère couleur rougeâtre : 25 parties d'eau, à la température de 15°, en dissolvent 1 de tri-iodate.

Il est bien entendu qu'on peut très-aisément obtenir le tri-iodate de potasse, en versant directement de la potasse dans un très-grand excès d'acide iodique, et le soumettant à la cristallisation.

Analyse du tri-iodate de potasse.

5 décig., toujours bien desséchés, chauffés fortement dans un tube de verre, la matière tenue en fusion, etc., comme pour le précédent, a laissé pour résidu :

Iodure de potassium....... $1^{\text{déci.}},5$;

lequel résidu, traité par le nitrate d'argent, a donné :

Iodure d'argent........... 2,1.

Le calcul, en admettant sa composition de 1 atome de potasse et 3 atomes d'acide iodique, donne :

Iodure de potassium.	1,5145 =	iode.....	1,1473 ;
		potassium.	0,3672 ;
ou			
Iodure d'argent.....	2,1569 =	iode.....	1,1473 ;
		argent...	1,0096.

5 décig. en dissolution, traités directement par l'acide sulfureux, nitrate d'argent, etc., ont produit :

Iodure d'argent........ 6,450.

D'après le calcul, le tri-iodate de potasse est formé, sur 100 parties, de

Potasse................	8,76 — 1 atome ;
Acide iodique.........	91,29 — 3 atomes ;

lequel contient 69,15 d'iode ;
conséquemment, pour $5^{\text{déci.}}$,
on a :

Iode..................	$3^{\text{déci.}}$,4575 ;
Argent................	3 ,0425.
	6 ,500.
L'expérience a donné.....	6 ,450.

Le tri-iodate de potasse, dissous et cristallisé, passe à l'état de bi-iodate. Si la dissolution est concentrée, il se forme encore, après la première cristallisation du bi-iodate, des cristaux rhomboïdaux de tri-iodate.

Chloro-iodate de potasse, et sulfo-iodure de la même base.

On a vu que les acides sulfurique, nitrique, phosphorique, hydro-chlorique, hydro-fluorique silicé en agissant sur l'iodate neutre de potasse, enlèvent une portion de la base, et donnent, par la cristallisation, du tri-iodate de potasse ; j'ai voulu voir, d'après ce qu'on a dit de la faculté de l'acide iodique de former un acide double avec d'autres acides, si, en concentrant cette même dissolution d'iodate neutre, à laquelle un acide aurait été ajouté, on pourrait obtenir des composés salins, où se trouveraient les deux acides en proportions constantes. Les essais que j'ai faits, consistaient à dissoudre et chauffer ensemble de l'iodate de potasse

neutre ou acide avec l'un des sels à base de potasse que je voulais y associer, et aiguisant fortement la liqueur avec du même acide que celui contenu dans le sel ajouté, c'est-à-dire, avec de l'acide sulfurique ou phosphorique, si c'était du sulfate ou du phosphate. Je n'ai pas reconnu d'une manière positive la combinaison qu'on supposait devoir se produire.

Toutefois, on peut obtenir une combinaison de sulfate et d'iodate de potasse ; il suffit de concentrer, jusqu'à un certain point, les eaux-mères desquelles on a séparé le tri-iodate de potasse qu'on a produit par l'action de l'acide sulfurique sur l'iodate de potasse neutre ; il se forme des cristaux transparens très-réguliers, que je considère comme une combinaison, quoique singulière, de bi-sulfate de potasse et de bi-iodate de la même base, mon opinion étant fondée sur l'examen que j'en ai fait, et dont voici les résultats.

5 décig., chauffés dans un tube, ont donné d'abondantes vapeurs violettes et de l'oxigène, et ont constamment laissé pour résidu :

Sulfate neutre de potasse (sans aucune trace d'iodure).......	1,7 =	potasse.	0,918 ;
		acide. .	0,790.
Représentant, par soustraction de la moitié de la potasse, sulfate acide......			1,241.

Il paraîtrait que la moitié de l'acide sulfurique du bisulfate s'empare de la base du bi-iodate pour constituer le sulfate neutre, et que l'acide iodique est décomposé.

L'analyse suivante coïncide avec cette façon de voir ; car

5 déci. sulfo-iodate de potasse, traités par l'acide sulfureux, puis par le nitrate d'argent et l'ammoniaque, ont donné :

Iodure d'argent....... 4,4 = iode... 2,34; argent. 2,06;

Iode 2,34 + oxig. 0,748 = acide iodique.... 3,088.
Acide iodique 3,088 + potasse 0,440 = bi-iodate.............................. 3,528.
Sulfate acide de potasse ci-dessus.......... 1,241.

4,769.

On aurait dû trouver acide iodique........ 3,221.
Pour saturer la moitié de la potasse du sulfate, laquelle moitié est de............. 0,459.
Plus sulfate acide.......................... 1,241.

4,921.

La différence peut donc être attribuée aux erreurs d'analyse.

D'un autre côté, si l'on dissout une portion de sulfo-iodate de potasse, il abandonne, par la cristallisation, du bi-iodate pur, et la liqueur acide, évaporée à siccité et chauffée assez fortement pour décomposer le bi-iodate qui peut s'y trouver, laisse un résidu de sulfate acide.

Le composé salin double qui résulte de l'action de l'acide hydro-chlorique sur l'iodate de potasse, et dont il a été question au commencement, c'est-à-dire, le chloro-iodate de potasse, est bien caractérisé et facile à isoler de tout mélange.

On l'obtient en saturant incomplètement par la potasse caustique ou carbonatée une dissolution de chlorure d'iode,

la filtrant et l'abandonnant à elle-même ; il se forme, par l'évaporation spontanée, en très-peu de temps, si la liqueur n'est pas très-étendue, des cristaux qui sont tantôt des prismes déliés, brillans et transparens, tantôt des lames hexagonales ; mais le plus fréquemment on les a sous forme de prismes droits quadrangulaires, dont les quatre arêtes longitudinales sont remplacées par des plans terminés par des sommets à quatre faces. Exposés à l'air, ils perdent bientôt leur transparence. En dissolution, ils manifestent une réaction acide sur le tournesol, comme les iodates acides. La diversité des formes cristallines dépend du point variable de concentration de la liqueur. 18 à 20 parties d'eau, à la température de 15, en dissolvent 1 de chloro-iodate.

En soumettant à l'ébullition un mélange d'hydrochlorate de potasse et d'iodate acide de la même base, concentrant même la liqueur, on n'obtient pas de chloro-iodate ; l'iodate acide moins soluble se sépare pur.

La formation de chloro-iodate, dans le cas indiqué, n'a lieu que sous la prédominance de l'acide hydrochlorique, qui produit tout à la fois l'hydro-chlorate et l'iodate acide de potasse, circonstance favorable à leur union, le premier jouant probablement le rôle de base relativement à l'autre.

Analyse du chloro-iodate de potasse.

5 décig. de chloro-iodate de potasse, chauffés fortement dans un tube de verre, ont constamment laissé pour résidu . . . . $3^{déci.},3$;
quelle que fût la manière dont il avait été obtenu, ce qui démontre une composition à proportion fixe.

Dans cette décomposition par la chaleur, du chlore se dégage en premier lieu avec une petite quantité d'iode formant du chlorure, puis quelques vapeurs violettes. On avait d'abord reçu ces produits dans l'eau de potasse pour en constater la quantité; mais l'iodure de potassium restant dans le tube retient une petite quantité de chlorure. Cette séparation incomplète du chlore et la volatilisation partielle de l'iode, quoique très-petites l'une et l'autre, exigeaient des opérations multipliées, en sorte que j'ai renoncé à ce moyen d'appréciation qui ne pouvait guère, du reste, m'éclairer sur l'arrangement positif des élémens.

Je me suis borné à reconnaître les quantités totales d'iode et de chlore contenues dans le composé.

5 décig., traités encore par l'acide sulfureux, le nitrate d'argent, l'ammoniaque, l'acide nitrique, etc., ont donné :

Iodure d'argent.....	5,1 =	iode...	2,7100.
		argent.	2,3900.
Chlorure d'argent...	1,5 =	chlore.	0,3698.
		argent.	1,1302.

En supposant tout le chlore combiné au potassium et tout l'iode uni à la potasse sous forme d'acide iodique, constituant ainsi un composé de chlorure de potassium et de bi-iodate de potasse, on arrive à des chiffres qui rendent cette composition extrêmement probable; car on a eu pour précipitation entière de l'iode et du chlore :

1° Iodure d'argent.	5,100 =	iode......	2,7100;
		argent....	2,3900;

ou

Acide iodique..	3,577 =	iode.....	2,7100;
		oxigène...	0,8670;

Bi-iodate de potasse. 4,0887 = acide... 3,5770 ; potasse. 0,5117.

2° Chlorure d'argent... 1,500 = chlore.. 0,3698 ; argent.. 1,1302 ;

ou

Chlorure de potassium. 0,7806 = chlore.... 0,3698 ; potassium . 0,4108.

Ainsi le chloro-iodate de potasse serait formé de

Chlorure de potassium.......	0,7806 ;
Bi-iodate de potasse.........	4,0887.
	4,8693.

Voici ce qui a lieu dans l'action du feu sur le chloro-iodate de potasse. On sait, d'après M. Gay-Lussac, que le chlore ne décompose pas les iodates.

Par une chaleur bien inférieure à celle à laquelle se décompose l'acide iodique, ce qui a lieu dans les premiers momens, cet acide chasse le chlore en se décomposant en partie pour fournir les 0,84 (à peu près) d'oxigène nécessaire à l'oxidation des 0,4108 de potassium du chlorure; car il n'y a pas d'oxigène de dégagé à cette époque; ce qui explique la volatilisation de la portion d'iode, et l'existence d'un peu de chlorure dans le résidu.

Par la chaleur plus forte, les deux proportions d'iodate neutre formées simultanément par le transport du deuxième atome d'acide sur le potassium du chlorure, passent à l'état d'iodure en abandonnant leur oxigène.

On trouve également que la somme des substances volatilisées est en rapport avec cette réaction, et forme, à peu de chose près, la perte de 1$^{\text{déci.}}$,7 qu'on a constamment eue sur 5 décig.

Oxigène de l'acide iodique.........	0,8670;
Chlore...........................	0,3698;
(La quantité pondérable de chlore restante est très-petite.)	
Oxigène des 0,5117 de potasse......	0,0870;
Iode de l'acide décomposé.........	0,2710.
	1,5948.

On peut produire artificiellement et très-exactement les phénomènes de la décomposition du chloro-iodate de potasse et de chlorure de potassium. Les deux substances dans les proportions qu'on a supposées plus haut former le chloro-iodate, sont triturées ensemble dans un mortier de verre avec quelques gouttes d'eau pour opérer le mélange le plus exactement possible. La matière étant ensuite desséchée et chauffée dans un tube de verre, il se dégage, comme avec l'autre, du chlore mêlé de chlorure d'iode, quelques vapeurs violettes, et le résidu d'iodure de potassium, qui ne contient presque pas de chlorure, est dans le même rapport que celui trouvé pour le chloro-iodate naturel.

En considérant l'apparition du chlorure d'iode par suite de la chaleur appliquée au chloro-iodate de potasse, et la légère couleur rougeâtre que prend quelquefois avec le temps ce chloro-iodate comme le per-iodate de potasse; considérant aussi que la formation de ce dernier avait lieu par l'action des acides sur l'iodate neutre, j'avais pensé que ce per-iodate aurait pu faire partie du chloro-iodate au lieu du bi-iodate. On aurait dû admettre alors que tout l'iode du 3e atome d'acide iodique aurait formé le chlorure d'iode qui apparaît dans la

décomposition par la chaleur du chloro-iodate; mais, ainsi qu'il a été observé, la quantité d'iode volatilisée et recueillie est loin de représenter cet atome. Du reste, les chiffres s'éloignent, dans cette supposition, encore plus du nombre 5 qu'on a pris pour unité, puisqu'on aurait :

Per-iodate de potasse........	3,9213 ;
Chlorure de potassium.......	0,7806.
	4,7019.

Sur l'iodate de soude.

On n'obtient pas d'iodate acide de soude, ni conséquemment du chloro-iodate de cette base.

J'ai saturé, par la soude caustique (on peut employer la soude carbonatée), du chlorure d'iode de la même manière que pour l'iodate acide de potasse ; c'est-à-dire, en laissant un excès d'acide ; il n'y a pas eu de précipité, ni de cristallisation, même par un long repos, comme cela a lieu très-promptement dans la saturation incomplète de ce même chlorure par la potasse, les circonstances étant égales.

Pour reconnaître la nature de la combinaison saline qui s'était opérée dans ce cas, j'ai versé dans la dissolution de chlorure d'iode, incomplètement saturée par la soude, de l'alcool concentré ; le précipité très-abondant auquel cette addition donne lieu, a été séparé en le jetant sur une toile grossière fixée sur un châssis, l'y lavant à l'alcool, jusqu'à ce que celui-ci cessât d'être coloré et ne rougît plus le papier de tournesol ; exprimant ensuite fortement.

La matière saline qu'on a obtenue a été dissoute dans l'eau, filtrée, puis concentrée convenablement, et placée dans une étuve à 25. La liqueur, devenue très-légèrement acide, a fourni, en vingt-quatre heures, de l'iodate neutre de soude absolument pur, en cristaux très-volumineux sous forme de prismes droits, transparens, à huit pans, terminés par une pyramide hexaèdre, et qui s'effleurissent à l'air. Par une plus grande concentration, on a des prismes longs et déliés. Après la séparation de ces cristaux, le liquide a été soumis de nouveau à l'évaporation et à la cristallisation. La petite quantité d'eau-mère à laquelle il a été réduit, ne contenait que très-peu d'hydro-chlorate de soude, et plusieurs fois on n'en a pas trouvé; cet hydro-chlorate reste en dissolution dans la liqueur alcoolique primitivement séparée, et l'évaporation à siccité de cette liqueur a fait voir qu'il ne s'y trouvait pas en quantité proportionnelle à celle de l'iodate.

Nouveau moyen d'obtenir l'acide iodique.

Le procédé de Davy pour la préparation de l'acide iodique, quoique exact, est non-seulement très-incommode pour la santé, mais souvent dangereux par l'explosion de l'appareil (1). En outre, la quantité qu'on en

---

(1) Si, pour obtenir l'acide iodique par l'oxide de chlore, on emploie l'iode du commerce sans purification, on a un produit très-impur. C'est ainsi que j'ai trouvé dans l'acide iodique, préparé par ce moyen, des quantités notables d'iodate acide de potasse; enfin toutes les substances étrangères de la masse d'iode employée restent mêlées à la petite quantité d'acide iodique obtenue.

obtient est extrêmement petite relativement à la quantité des matériaux employés. Il n'est certainement aucun de ceux qui ont été dans le cas de préparer cet acide, qui n'ait désiré un autre moyen exempt de ces inconvéniens, assez grands pour que l'acide iodique, fort intéressant comme corps chimique, ne se trouve que rarement dans la plupart des laboratoires. On pourra désormais se le procurer aisément par le procédé que je vais indiquer.

J'avais d'abord espéré d'isoler l'acide iodique en séparant la potasse de l'iodate neutre par un grand excès d'acide hydro-fluorique silicé, que nous savons, d'après le beau travail de M. Berzelius sur les hydro-fluates (1), pouvoir être facilement volatilisé sans résidu, à une chaleur de 40°; mais, comme on l'a vu précédemment, on ne peut, par ce moyen, enlever à l'iodate neutre de potasse qu'une partie de la base, et l'amener à l'état de tri-iodate rhomboïdal.

La propriété que je venais d'observer dans la soude, de ne pas former, comme la potasse, un iodate acide, me fit penser que je pouvais réussir à précipiter tout l'alcali, en faisant agir ce même acide hydro-fluorique silicé sur l'iodate de soude; c'est à quoi je suis parvenu en effet.

On chauffe une dissolution d'iodate de soude avec un excès d'acide hydro-fluorique silicé. La liqueur étant suffisamment rapprochée et bien refroidie, on sépare le dépôt de fluate double de silice et de soude. On continue l'évaporation par une légère ébullition, en ajoutant une certaine quantité d'eau de temps en temps, jusqu'à ce

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVII, p. 293.

que tout l'acide hydro-fluorique silicé soit volatilisé ; ce qui exige un certain temps, et ce qu'on reconnaît à la disparition de l'odeur caractéristique de cet acide, dans le moment où le liquide assez concentré est encore en ébullition ; on n'a à craindre aucune réaction sur l'acide iodique.

Le liquide, réduit en consistance sirupeuse, est, après le refroidissement, versé sur un filtre. L'acide s'écoule lentement, abandonnant la petite quantité de fluate double qu'il avait retenu ; on l'amène ensuite sans peine sous forme solide par une très-douce chaleur.

Ce procédé, dont l'exécution est très-facile, donne beaucoup d'acide iodique, puisque l'iodate de soude en contient les trois quarts de son poids, 75 parties sur 100 ; seulement il n'est pas d'une pureté absolue, mais suffisante pour le plus grand nombre de cas où il est susceptible d'être employé ; car un gramme de cet acide décomposé par la chaleur dans un tube, a laissé pour résidu 1 centigramme, et d'autres fois 1 centigramme et $\frac{1}{2}$, ce qui fait un 100e et un 75e.

Dans un autre Mémoire, où je continue l'étude de l'acide iodique dans ses rapports avec d'autres corps qui n'avaient pas encore été soumis à son action, je ferai voir, entre autres, qu'on peut obtenir l'acide iodique parfaitement cristallisé.

En résumant les faits exposés dans ce Mémoire, on voit :

1° Qu'il existe deux iodates acides de potasse.

Un bi-iodate formé de 1 atome de potasse, et de 2 atomes d'acide ;

Un tri-iodate contenant 1 atome de potasse, et 3 atomes d'acide.

Le premier est produit dans la saturation incomplète du chlorure d'iode par la potasse, sous forme d'un composé cristallin double qui, étant séparé, dissous et cristallisé, donne le bi-iodate.

L'autre résulte de l'action de l'un des acides suivans, sulfurique, nitrique, phosphorique, hydro-chlorique et hydro-fluorique silicé sur l'iodate neutre de potasse; l'acide sulfurique doit être préféré; ou bien en saturant directement par la potasse de l'acide iodique, celui-ci étant en très-grand excès.

2° Qu'il y a formation, dans la saturation incomplète du chlorure d'iode par la potasse, conséquemment sous l'influence de l'excès d'acide hydro-chlorique, d'un composé double bien cristallisé, à proportions définies, de chlorure de potassium et d'iodate acide de potasse.

3° Qu'il n'existe pas d'iodate acide, ni de chloro-iodate de soude.

4° Qu'on peut substituer, avec un grand avantage, au procédé de Davy, pour obtenir l'acide iodique par l'oxide de chlore et l'iode, celui de précipiter la soude de l'iodate de cette base, au moyen de l'acide hydro-fluorique silicé, dont l'excès est volatilisé dans l'opération.

Mémoire *sur de nouveaux effets électro-chimiques propres à produire des combinaisons, et sur leur application à la cristallisation du soufre et d'autres substances.*

Par M. Becquerel.

(Lu à l'Académie royale des Sciences, le 25 janvier 1830.)

§ Ier. Exposé.

La chimie se compose de deux parties distinctes, l'analyse et la synthèse; la première, qui apprend à séparer tous les élémens dont un corps est formé, a été portée, dans ces derniers temps, à un grand degré de perfection : mais il n'en est pas de même de la seconde, qui montre comment on peut recomposer ce corps, au moyen de ses élémens, quand il appartient au règne minéral et à la nature organique; car l'on est parvenu jusqu'à présent à ne former qu'un petit nombre de composés qui s'y rapportent.

C'est à Hall et à M. Berthier, notre collègue, que l'on doit les premiers essais qui aient été tentés pour reproduire des substances minérales cristallisées; le premier a montré qu'en soumettant de la craie et des substances végétales à une haute température, sous une forte pression, on avait pour résultats du carbonate de chaux dans un état cristallin et de la houille; le second a obtenu, par l'action du feu et à l'aide d'un refroidissement très-lent, des silicates ayant seulement la structure cristalline, semblables à ceux que l'on trouve dans la nature,

tels que des pyroxènes, des péridots, des grenats, des sulfures et autres; mais le nombre de ces produits est nécessairement limité en raison du mode d'action employé, qui ne peut s'appliquer qu'aux substances fusibles; de plus, dans les fourneaux on trouve, soit sur les parois, soit dans les layetiers, divers produits cristallisés, qui ont leurs analogues dans la nature, et qui ont été formés les uns par sublimation, les autres par fusion; je citerai, entre autres, des cristaux que M. Mitscherlich a rapportés au mica. Quant à la formation des composés organiques, la science est encore moins avancée. La difficulté de recomposer les corps naturels tient aux procédés dont on fait usage ordinairement : en effet, comment opère-t-on des combinaisons? c'est en faisant réagir les uns sur les autres des corps dissous dans des liquides, ou en employant l'action du calorique et quelquefois celle de l'étincelle électrique; modes d'action trop rapides pour un grand nombre de composés, surtout pour ceux de la nature organique, qui, formés des mêmes élémens, ne diffèrent souvent entre eux que par de faibles variations dans les proportions, et quelquefois même seulement par leur mode d'agrégation.

En outre, quand on fait réagir deux corps l'un sur l'autre pour déterminer une combinaison, toutes leurs parties constituantes concourent en même temps à l'effet général, et le chimiste n'a pas toujours la possibilité d'empêcher la réaction de l'une d'elles; ce qui doit restreindre le nombre des produits : souvent aussi il ne peut employer les élémens des corps à l'état naissant, circonstance si favorable aux actions chimiques. L'électrochimie, au contraire, telle que je la considère, n'em-

ploie que des corps à l'état naissant et des forces excessivement faibles, qui, produisant les molécules, pour ainsi dire, une à une, disposent par là les composés à prendre des formes régulières, même quand ils sont insolubles, puisque le nombre des molécules ne peut apporter aucun trouble dans leur arrangement.

Rien n'est plus propre, je crois, à nous initier sur la cause des phénomènes de décomposition et de recomposition qui ont lieu dans les parties constituantes des liquides en mouvement dans les tissus des corps organisés, que les effets chimiques opérés avec les piles à petite tension. Quelle que soit la cause de ce mouvement, ces liquides chargés de diverses substances éprouvent, ainsi qu'elles, des modifications de la part des parties avec lesquelles ils sont continuellement en contact; ces effets sont probablement analogues à ceux que l'on observe dans les corps transportés par l'électricité à travers des dissolutions de diverse nature; car, dans l'un et l'autre cas, la force d'impulsion est un obstacle à leur réaction chimique, laquelle ne s'effectue que lorsque la résistance qu'elle lui oppose est vaincue par les affinités.

Les faits consignés dans ce Mémoire serviront, je pense, à donner plus d'extension à l'électro-chimie, et montreront en même temps les avantages que l'on peut en retirer pour la chimie générale.

L'action chimique de la pile de Volta consiste, comme on sait, dans la faculté dont jouissent deux fils de métal en communication chacun avec l'une des extrémités de l'appareil, et, plongeant tous les deux dans un même liquide, d'opérer la décomposition de ce liquide et des

substances qu'il tient en dissolution, de manière que les acides et l'oxigène se rendent au pôle positif; les bases et l'hydrogène, au pôle négatif. Quand le liquide est réparti dans deux capsules de porcelaine communiquant ensemble avec une mèche d'amianthe, les effets sont encore les mêmes. On obtient encore un résultat semblable, lorsque chaque capsule ne renferme pas la même dissolution. Voilà ce qui se passe toutes les fois que la force de la pile est suffisante pour opérer la décomposition des deux dissolutions; mais si elle ne peut en décomposer qu'une seule, alors les élémens de celle-ci sont transportés dans l'autre capsule, où ils produisent ordinairement des modifications qui amènent la formation de nouveaux composés. C'est l'ensemble des faits relatifs à ce mode d'action que j'ai désigné sous le nom d'*électro-chimie*.

Davy a avancé que, dans les décompositions opérées avec la pile, si l'acide rencontre, en se rendant au pôle positif, une base avec laquelle il forme un sel insoluble, la combinaison a lieu et se précipite. Ce fait, qu'il a généralisé, prouve seulement que, dans les circonstances où il opérait, l'affinité de l'acide pour la base l'emportait sur l'intensité du courant électrique qui tendait à transporter l'acide au pôle positif et la base au pôle négatif; cet illustre chimiste nous a donné lui-même la preuve de la justesse de cette observation, quand il a décomposé avec une pile très-énergique des liquides contenus dans des vases de verre; l'intensité des forces électriques était alors suffisante pour retirer du verre la soude qui formait avec la silice un composé insoluble; ainsi, dans l'expérience où l'acide sulfurique, par exemple, en

rencontrant la baryte, formait avec elle un précipité, si la tension de la pile eût été assez considérable, ce précipité n'aurait pas eu lieu; l'acide sulfurique se serait rendu au pôle positif, et la baryte au pôle négatif. Ce résultat n'aurait été qu'une conséquence de l'expérience dans laquelle le silicate de soude a été décomposé.

Cette lutte des affinités contre la force des courans va être mise en évidence dans l'analyse que je vais donner des phénomènes de décompositions et de recompositions produits par la réaction des corps sur les parties constituantes des dissolutions, au travers desquelles ils sont transportés par de faibles courans électriques.

§ IIe. *Cas où le métal, qui est au pôle positif, concourt par la réaction de son oxide à la formation des composés.*

1er *Exemple.* Un tube de verre de plusieurs centimètres de diamètre, ouvert par ses deux extrémités, et contenant dans sa partie inférieure de l'argile très-fine, imprégnée d'une dissolution de nitrate de potasse, et dans sa partie supérieure de l'alcool ordinaire, est placé dans un autre rempli d'une dissolution de sulfate de cuivre; puis l'on établit extérieurement la communication entre les deux liquides, au moyen d'un arc composé de deux lames cuivre et plomb, soudées bout à bout; le côté cuivre plongeant dans le sulfate, et le côté plomb dans l'alcool. Le sulfate de cuivre ne tarde pas à être décomposé, par suite des effets électriques qui résultent en grande partie de l'action de ce sel sur le nitrate de potasse. Le cuivre se réduit sur la lame de même métal, qui est le pôle négatif; tandis que l'oxigène et l'acide sul-

furique se transportent du côté de la lame de plomb ; mais, au lieu d'obtenir du sulfate de même métal, il se forme en peu de jours une grande quantité de cristaux octaèdres de nitrate de plomb. Ce fait prouve évidemment que l'acide sulfurique, en traversant l'argile imprégnée de nitrate de potasse, décompose ce sel, se combine avec la potasse en raison d'une plus grande affinité pour cette base que n'en a l'acide nitrique ; celui-ci se rend alors au pôle positif, qui exerce aussi sur lui une action attractive, une partie s'y décompose pour oxider le plomb, et l'autre se combine avec l'oxide formé. Il en résulte du nitrate de plomb, qui cristallise à mesure que l'alcool en est saturé. Un appareil voltaïque, formé d'un seul couple, possède le degré de force nécessaire pour produire cet effet. On voit, par ce premier exemple, qu'un acide, transporté par un courant dans une dissolution, est capable de décomposer un sel, quand les affinités particulières l'emportent sur l'intensité de ce courant.

2[e] *Exemple.* Le sulfo-carbonate de potasse, dont la dissolution, quand elle n'est pas très-concentrée, se décompose peu à peu à l'air, se trouve dans des circonstances favorables pour que des forces très-faibles apportent des changemens dans l'état de combinaison de ses parties constituantes. Voici comment on opère sur cette substance : on prend deux bocaux en verre ; dans l'un on verse une dissolution de sulfate de cuivre, et dans l'autre une dissolution alcoolique de sulfo-carbonate de potasse ; puis on établit la communication entre les deux liquides, d'une part, avec un tube de verre recourbé rempli d'argile imprégnée d'une dissolution de nitrate de potasse ; et, de l'autre, avec un arc formé de deux lames cuivre

et plomb, le cuivre plongeant dans le sulfate et le plomb dans le sulfo-carbonate. D'après la nature des actions électriques produites dans cet appareil, le plomb se trouve être le pôle positif d'une petite pile, dont l'intensité est suffisante pour décomposer le sulfate; le cuivre se réduit; l'oxigène et l'acide sulfurique se transportent vers le plomb; l'acide, dans son trajet, décompose le nitrate de potasse, comme dans l'expérience précédente; de sorte que l'oxigène et l'acide nitrique se rendent seuls dans le sulfo-carbonate; aussitôt qu'ils y pénètrent, ils commencent à réagir sur ses parties constituantes, et cette action persévère jusqu'à ce que la force du courant soit devenue supérieure aux affinités des divers élémens qui sont en présence; alors le transport des molécules continue jusqu'à la lame de plomb où s'opère la dernière réaction. Il se forme successivement les produits suivans : du carbonate neutre de potasse qui cristallise sur les parois du vase; du carbonate de plomb en cristaux aciculaires, semblables à ceux que l'on trouve dans la nature, et probablement du sulfate de potasse et du sulfate de plomb; enfin le soufre qui provient de la décomposition du sulfure de carbone et du sulfure de potasse, se porte sur la lame de plomb, qui est le pôle positif, et y cristallise en octaèdres à base rhombe, comme les cristaux naturels. Ces octaèdres ont un millimètre de longueur après un mois d'expérience.

On obtient également du soufre cristallisé en abandonnant à l'air une dissolution de cette substance dans le carbure de soufre, ou en faisant fondre du soufre, laissant refroidir le liquide, jusqu'à ce qu'il se forme

une croûte solide à la surface, que l'on brise pour décanter. Mais le procédé que j'ai fait connaître est différent des deux précédens, et a de l'analogie avec celui dont la nature fait usage dans quelques circonstances, par exemple, dans la décomposition lente du gaz hydrogène sulfuré et des matières fécales qui déposent avec le temps des cristaux de soufre bien caractérisés. Dans l'un et l'autre cas, la cristallisation est le résultat d'une action excessivement faible.

Au lieu du sulfate de cuivre, on peut se servir du nitrate, qui fournit immédiatement l'acide nitrique.

Les produits auxquels donne lieu la décomposition du sulfo-carbonate de potasse varient suivant l'intensité du courant électrique et le degré de concentration de la dissolution. Avec une dissolution de sulfo-carbonate dans l'eau on obtient peu de soufre et une grande quantité de carbonate de plomb. Ces différences dans les résultats tiennent aux rapports qui existent entre les affinités des divers corps et les intensités du courant, qui varient suivant la conductibilité des liquides et l'énergie de l'action chimique. Dans l'état actuel de la science, il est impossible de prévoir, *à priori*, ce qui doit arriver dans tel ou tel cas ; c'est l'expérience seule qui peut l'apprendre.

Les sulfo-carbonates des autres bases, soumis au même mode d'expérience, m'ont donné des résultats analogues ; c'est par leur décomposition lente et en employant des métaux convenables au pôle positif, que je suis parvenu à obtenir, en cristaux dérivant de la forme primitive, le sulfate de chaux et celui de baryte, comme on les trouve dans diverses formations du globe. Je me

borne à énoncer ici ce fait, sur lequel je reviendrai dans un autre Mémoire, en traitant des sulfates insolubles et des circonstances de leur formation. Au surplus, j'aurai encore l'occasion ci-après de reparler du sulfate de baryte.

3e *Exemple*. On remplit d'une dissolution de bicarbonate de soude un tube contenant, dans sa partie inférieure, de l'argile imprégnée de la même dissolution, et on le place dans un autre, où l'on verse une dissolution de sulfate de cuivre; puis l'on plonge dans chaque liquide l'une des extrémités d'une lame de cuivre. Voici ce qui arrive : le bout qui est dans la dissolution du sulfate, étant le pôle négatif, décompose ce sel, attire le cuivre, tandis que l'oxigène et l'acide sulfurique se portent de l'autre côté; mais l'acide sulfurique, trouvant sur son passage de l'acide carbonique, le chasse de la combinaison et prend sa place; alors l'acide carbonique forme avec l'oxide de cuivre un carbonate, lequel, en se combinant avec celui de soude, donne naissance à un double carbonate, qui cristallise en belles aiguilles d'un vert-bleuâtre satiné. Cette substance, qui n'est pas soluble dans l'eau, se décompose à l'aide de la chaleur; le carbonate de soude se dissout, celui de cuivre se précipite et devient brun comme le carbonate ordinaire traité par l'eau bouillante.

Dans les expériences précédentes, la propriété dont jouit l'acide sulfurique de chasser des acides qui ont moins d'affinité que lui pour les bases, n'a lieu qu'en raison du peu d'énergie de l'action de la pile; car, si elle eût été plus considérable, tous les acides indistinctement auraient été transportés au pôle positif. Cette

propriété est subordonnée néanmoins à certains phénomènes dont il sera question dans le chapitre suivant.

Le courant électrique dont je me suis servi pour déterminer des décompositions et des recompositions peut provenir de deux causes de la réaction chimique des deux liquides qui sont en contact, et de l'action chimique du liquide du petit tube sur le métal qui plonge dedans ; dans le premier cas, si la réaction est suffisamment énergique, on peut se passer de la seconde ; de même, si celle-ci a une intensité convenable, la première devient inutile ; mais quand l'une et l'autre sont faibles, et que les courans qui en résultent sont dirigés dans le même sens, alors leur somme devient indispensable à la production des effets électro-chimiques. En général, toutes les fois que les deux courans cheminent dans le même sens, leur somme ne peut que favoriser les décompositions et la formation des produits. Il arrive souvent que ces deux courans sont si faibles que la réduction du cuivre, dans le grand tube, ne saurait avoir lieu, dès-lors il n'y a aucun effet de produit ; si donc l'on n'aperçoit dans les appareils, au bout de quelques jours, aucune précipitation de cuivre sur la lame de même métal, qui plonge dans la dissolution du nitrate ou du sulfate, il devient inutile de pousser plus loin l'expérience ; il faut alors changer l'appareil. Dans l'expérience, où le grand tube renferme du sulfate de cuivre, et le second de l'argile imprégnée d'une dissolution de nitrate de potasse, puis de l'alcool, la réaction chimique du nitrate sur le sulfate suffit pour produire un courant électrique, capable de décomposer complètement le sulfate de cuivre, et de former le nitrate de plomb dans le petit tube ; car on ne

peut supposer que l'alcool ait exercé sur le plomb une action assez forte pour qu'il en résulte un courant électrique sensible. Il serait à désirer que l'on pût toujours opérer sur des dissolutions qui exerçassent les unes sur les autres des actions chimiques suffisamment énergiques pour développer des courans convenables, quand la lame qui plonge dans le liquide du petit tube est d'or ou de platine, afin de pouvoir étudier facilement les phénomènes de décompositions et de recompositions indépendamment de la réaction des oxides qui se forment. Ce serait la seule marche à suivre pour découvrir ce qui se passe dans les composés organiques liquides, lorsqu'on y transporte, au moyen de l'électricité, des corps capables d'enlever quelques-unes de leurs parties constituantes. On peut suppléer à ce défaut de réaction suffisante des liquides, en opérant avec l'appareil dont je vais donner la description, lequel permet d'éviter, quand on le veut, l'action des oxides métalliques qui se forment au pôle positif. Comme cet appareil est de nature à donner de nombreuses applications, j'entrerai dans quelques détails sur sa construction.

§ IIIe. *Description d'un appareil électro-chimique, qui permet d'éviter ou d'employer à volonté au pôle positif, la réaction des oxides métalliques.*

On prend trois bocaux (fig. 1) *A*, *A'*, *A''* rangés sur la même ligne, à peu de distance les uns des autres ; le premier est rempli d'une dissolution de sulfate ou de nitrate de cuivre ; le second, d'une dissolution de la substance, sur les parties constituantes de laquelle on veut opérer

des changemens, et le troisième d'eau rendue légèrement conductrice de l'électricité, par l'addition d'un acide ou de sel marin. *A* communique avec *A'* au moyen d'un tube recourbé, *abc*, rempli d'argile humectée d'une dissolution saline, dont la nature dépend de l'effet que l'on désire produire dans *A'*; *A'* et *A''* communiquent ensemble par l'intermédiaire d'une lame de platine ou d'or, *a' b' c'*, et enfin *A* et *A''* avec un couple voltaïque, *CMZ*, composé de deux lames *MC* et *MZ*, cuivre et zinc; enfin, un tube de sûreté *tt* est placé dans le bocal *A'* pour indiquer les pressions intérieures produites par le dégagement des gaz. D'après cette disposition, l'extrémité *a'* de la lame de platine est le pôle positif d'une petite pile dont l'action est lente et continue; quand le liquide contenu dans *A'* est bon conducteur, l'intensité du courant est suffisante pour décomposer le sulfate de cuivre qui se trouve dans *A*; dès lors l'oxigène se rend vers *a'*, ainsi que l'acide sulfurique qui, en passant dans le tube *abc*, chasse quelquefois les acides qui ont moins d'affinité que lui pour les bases. Tous les élémens se rendent dans le liquide *A'*, où leurs réactions lentes déterminent divers changemens. Cet appareil ainsi disposé a un grand avantage sur tous ceux dont j'ai fait usage jusqu'ici; il permet d'opérer sur de plus grandes dimensions, et d'éviter la réaction de l'oxide qui se formait en *a'* quand on employait un métal oxidable pour faire naître le courant.

On est forcé souvent de placer un quatrième bocal entre *A* et *A'*, dans lequel on met une quantité suffisante de la dissolution saline qui doit être décomposée par l'acide sulfurique, pour que les effets produits dans

le liquide *A'* ne soient pas interrompus quand tout le liquide de l'argile a été décomposé. Ainsi, quand on voudra porter un gaz électro-négatif ou un acide à l'état naissant dans le liquide du bocal *A'*, il suffira de placer dans l'argile une dissolution qui, par sa réaction sur l'acide sulfurique provenant de la décomposition du sulfate de cuivre, laisse dégager ce gaz ou cet acide. S'il s'agit, au contraire d'y porter de l'hydrogène ou un gaz électro-positif, il faut renverser les moyens de communication, et mettre *a' b' c'* à la place du tube *a b c*, et réciproquement. Enfin, si l'on remplace la lame de platine par une lame d'un métal oxidable, l'on introduit dans la dissolution la réaction d'un oxide qui, se trouvant à l'état naissant, concourt à la formation des produits. L'inspection seule des appareils précédens donne une idée des résultats que l'on peut obtenir en variant convenablement les dissolutions : je vais en faire connaître plusieurs.

Ire *Expérience*. On verse dans le bocal *A'* une dissolution alcoolique de sulfo-carbonate de potasse, dans le bocal *A* une dissolution de sulfate de cuivre, et dans l'argile du tube *a b c* une autre de nitrate de potasse ; après vingt-quatre heures d'expérience, la réaction de l'oxigène et de l'acide nitrique sur la dissolution du sulfo-carbonate est déjà sensible ; car on aperçoit sur le bout *a'* de la lame de platine les produits que j'ai indiqués plus haut en opérant avec une lame de plomb, c'est-à-dire, des cristaux de soufre, de carbonate neutre, de potasse, etc. ; mais non du carbonate de plomb, puisqu'il n'y a pas d'oxide de ce métal.

IIe *Expérience*. On substitue, dans l'appareil précé-

dent, au sulfo-carbonate de potasse une dissolution dans l'eau de sulfo-carbonate de baryte ; des réactions analogues ne tardent pas à se manifester : précipitation de soufre en petits cristaux, et formation de sulfate de baryte en aiguilles prismatiques. On obtiendrait sans doute par ce procédé des cristaux d'une certaine dimension, si l'on courbait le bout de la lame de platine en forme de cuiller, pour empêcher que ceux qui se forment sur la surface de la lame ne tombent au fond du vase.

IIIe *Expérience.* Moyen de constater la présence de l'acide nitrique et celle de l'acide hydro-chlorique dans une dissolution quelconque, même lorsqu'ils s'y trouvent en petite quantité : on remplace la lame de platine *a' b' c'* par une lame d'or, puis l'on verse dans le bocal *A* une dissolution de sulfate de cuivre ; dans le bocal *A'* et l'argile du tube *a b c*, une dissolution du composé qui est censé renfermer les deux acides en état de combinaison avec des bases ; aussitôt que l'appareil commence à fonctionner, l'acide sulfurique chasse les deux acides de leurs combinaisons, lesquels se portent avec l'oxigène qui provient de la réduction de l'oxide de cuivre, sur le bout *a'* de la lame d'or ; la couleur jaune, qui se manifeste sur-le-champ dans la dissolution, indique la présence de l'acide nitrique et de l'acide hydro-chlorique. Cette réaction s'obtient également en substituant aux bocaux des tubes d'une petite dimension ; par ce procédé, aucune partie des acides n'est perdue ; toutes sont transportées au pôle positif, et concourent à la production de l'hydro-chlorate d'or.

IVe *Expérience.* On remplit le bocal *A'* d'une dis-

solution de sulfite de potasse, et l'on remplace la lame de platine $a'b'c'$ par une lame de cuivre. L'extrémité a', étant toujours le pôle positif, attire l'oxigène et l'acide nitrique ; ce dernier décompose le sulfite et s'empare de la base ; l'acide sulfureux se porte sur l'oxide de cuivre qui se forme en même temps et se combine avec lui ; le sulfite de cuivre se combine lui-même avec le sulfite de potasse ; il en résulte un composé qui cristallise en beaux octaèdres ; mais l'acide nitrique, continuant toujours à arriver, finit par décomposer ce double sulfite : il se dégage alors du gaz acide sulfureux ; le sulfite de potasse est transformé en bi-sulfite et en nitrate de potasse. Quant au sulfite de cuivre, il se précipite en cristaux octaèdres, transparens, d'un rouge vif avec l'éclat du grenat pyrope. M. Chevreul a obtenu il y a long-temps ce sulfite de protoxide de cuivre par les moyens ordinaires de la chimie.

Je pourrais étendre encore davantage le nombre des résultats ; mais je crois avoir rempli le but que je me suis proposé dans ce Mémoire, celui de faire connaître à l'Académie des principes et des appareils nouveaux à l'aide desquels on pourra découvrir dans l'électro-chimie des vérités qui contribueront à donner plus d'extension à cette science, dont les applications paraissent avoir des rapports directs avec tous les phénomènes de la nature.

Nota. On retient l'argile dans les tubes, au moyen de tampons en coton placés dans leurs parties inférieures.

Sur *la Mesure des courans électriques, ou projet d'un galvanomètre comparable.*

Par M. Léopold Nobili de Reggio.

On sait que le galvanomètre est destiné à la mesure des courans électriques ; mais on sait de même que les mesures qu'il fournit ne sont pas comparables entre elles. Comme instrument de recherche, le galvanomètre à deux aiguilles, construit d'après mes principes, est sensible, je crois, autant qu'on peut le désirer ; mais, comme instrument de mesure, il est bien loin de remplir son but : il lui manque pour cela la qualité la plus essentielle, *la comparabilité*. D'ailleurs les indications qu'il donne, sont en degrés de cercle, et l'on ignore tout-à-fait la correspondance de la déviation angulaire avec la force effective du courant. J'ai fait un grand nombre d'essais et d'expériences dans le but de construire des galvanomètres comparables, aussi-bien que pour reconnaître l'intensité du courant à chaque point de l'échelle galvanométrique. Ces deux recherches étaient longues et pénibles ; malgré cela, j'ai tâché d'en venir à bout le mieux qu'il m'a été possible. Ce Mémoire contient les résultats auxquels je suis parvenu ; il est divisé, d'après son objet, en deux parties : nous allons, dans la première, nous occuper du sujet de la comparabilité ; l'autre est réservée à la manière d'évaluer en nombres les degrés de l'instrument.

PREMIÈRE PARTIE.

Du Galvanomètre comparable.

Le galvanomètre que je propose pour mesurer les courans électriques est représenté dans la figure 2me ; il se compose de deux parties principales, c'est-à-dire, d'un *châssis à quatre multiplicateurs* et d'une *aiguille magnétique*, pourvue d'un index de laiton. On trouvera à la fin, dans un article à part, la description détaillée de l'instrument ; ici, c'est assez de donner une idée des deux pièces principales.

Châssis à quatre multiplicateurs.

Cette pièce est en bois ; elle est couverte, dans le milieu, d'un cordon qui en fait quatre fois le tour. Ce cordon se compose de quatre fils de cuivre qu'on a tordus ensemble, après les avoir recouverts de soie pour les isoler. Ces fils ont tous le même diamètre et la même longueur. On obtient ainsi quatre multiplicateurs tout-à-fait semblables, parce que les fils, indépendamment des autres conditions d'égalité, sont encore symétriquement disposés autour du châssis. Lorsque les fils de plusieurs multiplicateurs ne sont pas tordus ensemble, la condition de la symétrie ne se trouve jamais complètement satisfaite.

Pour l'usage ordinaire, c'est assez d'employer un des quatre multiplicateurs ; les trois autres ont été ajoutés pour d'autres motifs, comme on le verra par la suite.

Aiguille magnétique.

Il ne s'agit pas ici d'avoir un galvanomètre d'une grande sensibilité, qui exige indispensablement l'emploi de mes deux aiguilles magnétiques ; il s'agit de faire un instrument comparable autant qu'il est possible. Dans ce cas, comme dans bien d'autres, la simplicité est le plus sûr garant de la précision, et une seule aiguille mérite la préférence. Celle que j'ai adoptée se voit en *sn* (fig. 2), introduite dans un petit cylindre *pq* qui est de laiton, et qui porte en *ii* un index du même métal. Le petit cylindre se compose de deux pièces qui se vissent ensemble, et qu'on tourne jusqu'au point convenable pour ajuster l'index *ii*, de manière qu'il marque la même direction que l'aiguille *sn*.

Pour que les galvanomètres soient comparables, il faut que la même force produise sur eux le même effet, ou, en d'autres termes, il faut que le même courant pousse l'index de l'instrument au même point de la division : or, cette correspondance dans les résultats dépend à la fois et de l'égalité des multiplicateurs et du magnétisme des aiguilles porté au même degré. La première condition se remplit très-facilement, en ayant soin de construire tous les châssis sur le même modèle, et ensuite de les couvrir de la même manière avec des fils parfaitement égaux. L'autre condition exige, à la vérité, des soins plus minutieux, mais non pas aussi difficiles qu'il semble d'abord.

Je prends une cinquantaine d'aiguilles d'acier de la même qualité et de dimensions égales, et je les aimante à saturation avec de gros aimans; je prends note du

magnétisme de chaque aiguille, en observant l'effet que leurs pôles produisent à parité de circonstances, sur une autre aiguille parfaitement mobile. Je dispose les aiguilles dans l'ordre de leur magnétisme, et je choisis le groupe qui donne les déviations moyennes. Dans ce groupe, j'en trouve quatre ou cinq qui ont une force égale ou presque égale. Dans la même catégorie, j'en trouve un plus grand nombre, 10 à 12, qui ont un magnétisme un tant soit peu plus fort que celui que je viens de signaler. Je réduis ces dernières à la force des premières, en frottant les pôles trop énergiques avec les pôles opposés d'un petit barreau. Il vaut mieux répéter plusieurs fois cette opération avec un aimant assez faible, que de hasarder avec un aimant plus vigoureux d'enlever aux aiguilles plus de magnétisme qu'il ne faut. Avec un peu d'exercice, on atteint d'ordinaire son but après quatre ou cinq essais. Je ne pratique jamais l'opération inverse d'ajouter du magnétisme aux aiguilles qui n'en ont pas assez, parce que leur magnétisme étant déjà au point de la saturation, elles n'en peuvent recevoir davantage d'une manière permanente, tandis que les aiguilles, dont le magnétisme est plus fort qu'on ne le désire, peuvent perdre leur surplus, sans changer d'état après la réduction.

Pourvu d'un certain nombre d'aiguilles, 14 à 15, de la même force, je les monte comme elles doivent être employées, c'est-à-dire, sur leur axe *pq* (fig. 2), muni de l'index *ii*. Suspendues à un fil de soie, je les fais dévier de 30° de la ligne de leur équilibre, et je les laisse ensuite osciller librement : je compte les oscillations, et je trouve qu'elles en donnent de 32 à 33 en

deux minutes (1). La différence est assez petite ; toutefois il reste à savoir si on peut la négliger dans la construction des comparateurs. C'est le point capital de la question ; l'expérience va le résoudre.

Comparaison des galvanomètres.

Je prends deux de mes châssis à quatre multiplicateurs, que je désignerai par les lettres *A*, *B*, et je les monte avec deux aiguilles *a*, *b*, du nombre de celles qui sont préparées d'avance pour cet objet. Je vérifie l'état de leur magnétisme, et je trouve qu'elles donnent toutes les deux 33 oscillations en 2′. Avec un fil conducteur j'établis la communication entre les deux instrumens, pour voir les indications qu'ils donnent lorsqu'ils sont traversés par le même courant. La source du courant doit être un élément voltaïque arrangé de manière qu'on puisse le plonger plus ou moins dans l'eau acidulée. On obtient ainsi les courans d'intensités inégales, comme cela est nécessaire au but de l'observateur, qui est de comparer les deux instrumens dans plusieurs points de leur échelle. Les résultats se trouvent dans le tableau suivant, où les deux galvanomètres sont désignés par les doubles lettres *Aa*, *Bb*, pour indiquer que le multiplicateur *A* est monté avec l'aiguille *a*, et le multiplicateur *B* avec l'aiguille *b*. Les fractions de degré ont été prises à l'estime : dans les observations où ces fractions étaient trop petites pour être appréciées, on a employé les signes algébriques + ou —, pour indiquer cette circonstance.

---

(1) Sans l'index *ii*, on compte une oscillation de plus, savoir, 33 ou 34, au lieu de 32 ou 33.

Ier Tableau.

Immersions.	Déviations de		Différences.
	Aa	*Bb*	
1	55°	55° $\frac{1}{2}$	— $\frac{1}{2}$
2	45	45 $\frac{1}{3}$	— $\frac{1}{3}$
3	40	40 $\frac{1}{4}$	— $\frac{1}{4}$
4	35	35	0
5	30	30 $\frac{1}{5}$	— $\frac{1}{5}$
6	25	25 $\frac{1}{3}$	— $\frac{1}{3}$
7	20	20 +	—
8	15	15	0
9	10	10 +	—
10	5	5 +	—

Cette première comparaison a été poussée jusqu'à 55°. Dans cet intervalle, la plus forte différence monte à $\frac{1}{2}$ degré. Les différences sont toutes dans le même sens, mais elles augmentent et diminuent de manière que les deux galvanomètres s'accordent parfaitement en deux points. Ce résultat est remarquable, attendu qu'il prouve que les erreurs inévitables de construction sont de nature à se compenser mutuellement.

En examinant de plus près la nature des écueils, on voit qu'il y en a de deux espèces, les uns pouvant naître de quelque inégalité dans le système des fils multiplicateurs, les autres de quelque différence dans les aiguilles magnétiques. Pour savoir d'où viennent les erreurs les plus considérables, j'ai échangé les aiguilles en mettant l'une à la place de l'autre, et, après cette transposition, j'ai comparé de nouveau les deux instru-

mens. Dans le tableau précédent, les deux galvanomètres étaient désignés par les deux lettres *Aa*, *Bb*; dans le tableau qui suit, ils le sont par les lettres *Ab*, *Ba*, pour indiquer la transposition des aiguilles.

IIe Tableau.

Déviations de		Différences.
Ba	*Ab*	
55°	55° $\frac{1}{2}$	— $\frac{1}{2}$
45	45 $\frac{1}{4}$	— $\frac{1}{4}$
40	40 $\frac{1}{4}$	— $\frac{1}{4}$
30	30	0
20	20 +	—
10	10 +	—

Les différences que l'on voit dans la dernière colonne ne sont pas tout-à-fait les mêmes que celles du premier tableau ; les plus grands écarts se trouvent néanmoins au même point de l'échelle, et toujours du côté de l'aiguille *b*. C'est donc à la différence des aiguilles, bien plus qu'à la différence des multiplicateurs, que l'on doit rapporter les écarts des deux instrumens. Je m'attendais à ce résultat ; l'expérience n'a fait que me confirmer dans l'opinion que la comparabilité dépend surtout de l'état magnétique des aiguilles.

Les aiguilles *a*, *b* donnaient chacune le même nombre d'oscillations, et la distribution du magnétisme pouvait, par hasard, se trouver la plus favorable à la précision des résultats. J'ai mis, pour cela, à l'épreuve trois

autres aiguilles *c*, *d*, *e*. Les oscillations que donnait la première étaient 33 ; celles des deux autres *d*, *e* étaient 32.

IIIe Tableau.

Oscil. de *b*=33 ; oscil. de *c*=33.

Déviations de *Ab*	Déviations de *Bc*	Différences.
60°	59°	+ 1
50	49	+ 1
40	39	+ 1
35	34 $\frac{1}{2}$	+ $\frac{1}{2}$
25	24 $\frac{2}{3}$	+ $\frac{1}{3}$
20	20	0
15	15	0

IVe Tableau.

Oscil. de *a*=33 ; oscil. de *d*=32.

Déviations de *Aa*	Déviations de *Bd*	Différences.
62°	62° $\frac{1}{2}$	— $\frac{1}{2}$
50	50 $\frac{1}{2}$	— $\frac{1}{2}$
45	45 $\frac{1}{2}$	— $\frac{1}{2}$
35	35	0
20	20 $\frac{1}{4}$	— $\frac{1}{4}$
15	15 +	—
10	10	0

Ve Tableau.

Oscil. de *c*=33 ; oscil. de *e*=32.

Déviations de *Ac*	Déviations de *Be*	Différences.
60°	60° $\frac{1}{2}$	— $\frac{1}{2}$
50	50 $\frac{1}{2}$	— $\frac{1}{2}$
40	40 $\frac{1}{3}$	— $\frac{1}{3}$
35	35 $\frac{1}{3}$	— $\frac{1}{3}$
30	30 +	—
25	25	0
20	20	0

Les aiguilles *b*, *c* donnent des différences qui vont jusqu'à 1°, et pourtant elles ont des intensités magnétiques égales ; deux autres combinaisons, moins parfaites à cet égard, ne diffèrent que d'un demi-degré comme les aiguilles *a*, *b* du premier tableau. J'ai fait ces essais sans y mettre une attention particulière. Ces aiguilles sont assez longues et assez minces ; elles devraient être parfaitement droites et cylindriques, et sont, au contraire, plus ou moins défectueuses sous ces deux rapports. Je les ai employées indifféremment sans me donner la peine de choisir les plus parfaites, et même sans observer de bien près la distribution du magnétisme dans chacune d'elles. Cette distribution varie plus ou moins dans les aiguilles les plus identiques ; et c'est bien assez de ces différences que les imperfections de forme peuvent augmenter jusqu'à un certain point, pour rendre raison des plus grands écarts. S'il n'y avait dans ces aiguilles d'autre différence que celle d'une oscillation de plus ou de moins, on s'en apercevrait tout de suite aux résultats qui ne seraient d'accord dans aucun point de l'échelle ; les différences, d'ailleurs, seraient toutes dans le même sens. J'ai fait, à cet égard, plusieurs expériences comparatives, et je me suis assuré qu'aussitôt que deux aiguilles diffèrent dans la force de leur magnétisme de deux oscillations en 2′, l'aiguille la moins aimantée donne, dans tous les points de l'échelle, des résultats plus forts que ceux de l'autre aiguille. Alors les erreurs qui dépendent de la force du magnétisme, donnée par le nombre des oscillations, sont plus fortes que tous les autres écarts ; les compensations n'y arrivent jamais à masquer l'effet qui résulte de la différence de deux oscillations, et l'ai-

guille qui est la plus sensible au commencement de l'échelle, l'est aussi partout ailleurs. Au contraire, lorsque la différence du magnétisme se borne à une oscillation, cette cause d'erreur perd toute sa supériorité; son influence est si faible qu'elle peut être compensée entièrement par d'autres différences. On voit, d'ailleurs, dans le troisième tableau, que les instrumens les mieux comparables ne sont pas toujours ceux qui sont montés avec les aiguilles qui donnent le même nombre d'oscillations. Au reste, en faisant dès le commencement un choix judicieux des aiguilles les plus parfaites, je ne doute pas qu'on ne parvienne à écarter, dans tous les cas, les erreurs qui surpassent un demi-degré : il est même assez probable que l'on poussera la précision un peu plus loin, dans l'intervalle au moins des premiers 60°, si cela ne peut s'étendre à toute l'échelle galvanométrique; cet intervalle, on doit le remarquer ici, est celui des bonnes observations : à 60°, les courans sont déjà bien forts, et cette force varie, en général, trop rapidement pour en saisir au juste le degré.

Maintenant mes deux instrumens sont montés avec deux aiguilles qui s'accordent à $\frac{1}{4}$ de degré près dans le long intervalle de 65°. Les aiguilles qui donnent des résultats si justes sont celles du Ve tableau marqué *ce*. Pour les porter à ce point de précision, je n'ai rien changé à leur magnétisme; j'ai appliqué à l'une des deux une correction d'un autre genre, dont nous parlerons tout-à-l'heure.

VIe Tableau.

Déviations de Ac	Déviations de Be	Différences.
65°	65° +	—
60	60 +	—
50	50 +	—
45	45 +	—
40	40	0
30	29 $\frac{3}{4}$	+ $\frac{1}{4}$
25	24 $\frac{3}{4}$	+ $\frac{1}{4}$
20	19 $\frac{3}{4}$	+ $\frac{1}{4}$
10	10	0

Dans l'intérieur des châssis, les aiguilles ont assez d'espace pour pouvoir s'abaisser et s'élever de quelques millimètres. L'action qu'exercent sur elles les courans électriques varie sensiblement d'une hauteur à l'autre ; c'est dans le plan du milieu que l'effet est à son *maximum*, et c'est précisément là que l'on place l'aiguille dans la disposition ordinaire. Un peu plus haut, aussi-bien qu'un peu plus bas, l'effet du multiplicateur décroît, et on peut tirer parti de cette diminution pour corriger les erreurs d'une aiguille qui donne des résultats trop forts. L'aiguille *e* du Ve tableau commence vers le 30e degré à présenter des effets plus forts que ceux de l'aiguille *c*. Dans cette circonstance, l'aiguille *e* occupait la position centrale du châssis : je l'ai soulevée un peu, et c'est dans cette nouvelle position que j'ai obtenu les résultats du VIe tableau, qui s'accordent mieux que ceux du Ve.

Cette espèce de correction méritait d'être signalée par deux raisons, 1° parce qu'elle s'effectue sans toucher au magnétisme des aiguilles ; 2° parce qu'elle nous apprend la manière de mettre d'accord les galvanomètres dans une partie quelconque de leur échelle. Dans la disposition du Ve tableau, les deux aiguilles *c*, *e* s'accordaient ensemble dans la partie inférieure ; l'élévation de l'aiguille *e* a transporté l'accord dans la partie supérieure. Ces transports peuvent être utiles en plusieurs occasions ; c'est pour cela que je les aurais fait remarquer indépendamment de ce que j'avais à rendre compte des résultats du dernier tableau.

Les comparaisons que nous venons de présenter suffisent, à ce qu'il nous semble, pour résoudre le point capital de la question. Non-seulement je crois possible de construire des galvanomètres comparables, mais, d'après les résultats rapportés plus haut, je pense que ces instrumens sont susceptibles d'une précision presque égale à celle des thermomètres. Quant aux hygromètres, on sait que leurs écarts s'élèvent assez souvent à deux degrés, tandis que les bons galvanomètres doivent s'accorder à $\frac{1}{2}$ degré près. Supposons que l'on adopte et que l'on suive avec exactitude le système de nos mesures, et toute la difficulté se réduira à un seul point : à aimanter une certaine aiguille de manière qu'elle donne de 32 à 33 oscillations en 2′.

Il faut cependant signaler ici un défaut que le galvanomètre ne partage avec aucun des autres instrumens. Je ne veux pas faire allusion à la dispersion du magnétisme qui arrive quelquefois par des causes imprévues, parce que, dans le cas d'une altération quel-

conque, il est assez facile d'aimanter de nouveau les aiguilles jusqu'au degré convenable, ou de les remplacer par d'autres de la même force. L'inconvénient est d'un autre genre ; il consiste en ce que le magnétisme terrestre varie d'une latitude à l'autre : il diminue en approchant de l'équateur magnétique, et augmente en s'en éloignant vers le nord. Une de mes aiguilles qui donne ici, en Italie, 33 oscillations en 2′, n'en donnerait à peu près que 28 au Pérou (1). La différence de 5 oscillations pousserait les écarts au-delà de toute erreur raisonnable, et sans une correction, les résultats cesseraient d'être comparables. Mais comment les corriger? D'une manière assez simple sans toucher au magnétisme des aiguilles; on appliquera directement la correction au magnétisme terrestre, en le réduisant avec un aimant artificiel à la force qu'il lui faut pour produire sur l'aiguille de l'instrument le nombre fixé d'oscillations. Je suppose toujours que ce nombre soit réglé à la latitude où je me trouve de 45°. Du côté de l'équateur, où les oscillations des aiguilles diminuent, on augmente en proportion le magnétisme terrestre; du côté du nord, où les oscillations augmentent, on exécute l'opération inverse. On conçoit cependant qu'il ne sera nécessaire d'avoir recours à cet artifice qu'en s'éloignant de beaucoup de la latitude de 45°, et que l'avantage de se servir de nos galvanomètres sans la correction dont il s'agit,

(1) Cette diminution est calculée d'après les observations de M. de Humboldt; sa boussole, qui donnait, à Paris, 245 oscillations en 10′, n'en donnait plus que 211 au Pérou.

pourra s'étendre très-probablement à toutes les villes de l'Europe.

Dans ce projet, je me borne à recommander aux physiciens une seule vérification, celle du magnétisme des aiguilles. Dans un autre travail présenté, il y a deux ans, à l'Institut de France, j'insistai d'une manière toute spéciale sur une vérification d'un autre genre. Je vais la rappeler pour donner une idée d'une méthode qui peut être utile en d'autres circonstances, si elle n'est plus applicable au système actuel.

Nous avons vu combien il est facile de mettre d'accord nos instrumens, dans un intervalle quelconque de leur échelle. Fixons les idées : choisissons un point d'accord dans l'endroit le plus convenable, qui est le milieu de l'échelle, c'est-à-dire, sur le 30e degré. Vous aurez de part et d'autre un certain nombre de degrés où les instrumens marcheront ensemble, au-dessous aussi bien qu'au-dessus de cet intervalle. Ces écarts ne monteront qu'à $\frac{1}{2}$ degré, si les deux instrumens ont été soignés dans leur construction. Le thermomètre et l'hygromètre ont chacun deux points fixes dans leur échelle ; dans le galvanomètre tout est arbitraire : l'accord établi sur 30° ne serait qu'un terme fixé par convention. Cette convention cependant dérive de l'instrument, et mériterait d'être généralement adoptée, si le point conventionnel était de nature à se pouvoir vérifier dans toutes les circonstances. Or, que faudrait-il pour se mettre en état de faire une vérification de cette espèce ? Il faudrait que le physicien eût à sa disposition un courant qui fût toujours de la même force, et précisément de la force de 30°.

Les courans hydro-électriques, quel que soit le liquide interposé, sont trop variables pour que l'on puisse compter sur la constance de leurs effets. J'ai fait, à cet égard, un grand nombre d'essais, mais tous sont restés sans succès : j'ai mieux réussi avec les courans thermo-électriques. On sait que la chaleur suffit à elle seule pour exciter des courans électriques, et que ces courans exercent une action qui ne varie pas, tant que les conditions de température demeurent les mêmes. Or nous avons dans la glace fondante et dans l'eau bouillante, à la pression de 28 pouces, deux points fixes de chaleur que l'on peut se procurer facilement pour tout le temps que l'on désire; si l'on prépare donc une combinaison thermo-électrique en soudant les deux bouts d'un fil de métal à deux fils d'un autre métal; si l'on échauffe l'une des deux jonctions jusqu'au degré de l'eau bouillante, et si l'on refroidit l'autre jusqu'au degré de la glace, il est évident que l'on obtiendra, de cette manière, un courant qui ne changera pas d'intensité tant que durera la cause qui le produit, savoir, l'action des deux températures externes 0°, 80°. Celui-ci sera, à la rigueur, un courant de force constante, car l'élément thermo-électrique qui le produit est susceptible d'une précision qui ne laisse rien à désirer, comme je m'en suis assuré par des expériences répétées.

J'avais construit plusieurs de ces élémens avec l'intention d'en mettre un ou deux à chacun de mes comparateurs. Dans mon premier projet, les multiplicateurs portaient deux aiguilles, qui donnaient à l'instrument une sensibilité bien plus grande que celle qui résulte de l'emploi d'une seule aiguille. Le courant de force con-

stante produisait sur le système des deux aiguilles un effet de 36°, tandis qu'il en produit à peine un de 3° sur l'aiguille actuelle. Dans la première disposition, le courant thermo-électrique était assez fort pour déterminer un point vers le milieu de l'échelle; mais, dans le système d'une seule aiguille, l'effet du même courant est transporté à un point qui est trop près du zéro de la division pour garantir l'exactitude des divisions supérieures. On pourrait, à la vérité, construire des élémens capables de donner des courans d'une intensité plus forte que celle de 3°; mais on ne parviendrait tout au plus qu'à en obtenir une force de 10 à 12°, trop petite toujours pour servir comme moyen de vérification.

Il serait sans doute à désirer que l'on pût rectifier le galvanomètre de cette autre manière; mais malheureusement tel est le sort des instrumens, qu'en les perfectionnant d'un côté, on leur fait presque toujours perdre quelque chose sous d'autres rapports. Le galvanomètre à deux aiguilles peut réussir assez bien dans le milieu de son échelle avec un courant de force constante; mais les écarts hors de ce point sont bien plus forts que ceux qui résultent d'une seule aiguille. Dans ce dernier système, l'accord général est plus parfait; c'est la qualité qui mérite d'être préférée à toutes les autres.

L'idée des élémens à force constante était trop liée au projet d'un comparateur pour n'en dire que quelques mots dans ce Mémoire : je l'ai développée d'autant plus volontiers qu'elle peut, je pense, devenir d'une utilité majeure. Parmi les grandes questions qui ont mérité une attention toute spéciale de la part de l'Institut de France, est celle de déterminer l'intensité du magnétisme ter-

restre à l'époque actuelle, pour savoir si cette force varie ou non avec le laps de temps. Ce n'est pas ici le lieu d'examiner les différentes idées qu'on a proposées sur ce sujet; je dirai seulement que mon opinion a été toujours que c'est au moyen des courans de force constante qu'on peut espérer de résoudre ce grand problème. Je voudrais encore, avec la ressource des mêmes courans, construire un autre comparateur qui serait, dans le cas de réussite, tout-à-fait indépendant du magnétisme ordinaire. Il n'est pas difficile de concevoir le rôle que doivent jouer les courans invariables dans les questions de cette nature : le principe est tout simple; c'est l'application qui est hérissée de difficultés, et il ne faudra rien moins que des travaux opiniâtres et des appareils d'une sensibilité extrême pour parvenir, s'il est possible, à des résultats satisfaisans : sans cela les combinaisons les plus ingénieuses manqueront leur but, et il n'en résultera pour la science aucune acquisition réelle.

DEUXIÈME PARTIE.

De l'Intensité des courans.

Supposons atteint le but de construire des galvanomètres comparables, il reste encore une autre tâche à remplir pour tirer de cet instrument tout le parti possible : c'est de savoir quelle est l'intensité correspondante à chaque point de l'échelle galvanométrique. Cette recherche conduit à l'examen de deux méthodes différentes qu'on peut appeler, l'une, la *méthode des doubles*; l'autre, la *méthode des différences*. Nous allons les sui-

vre dans leurs détails, en commençant par la première qui donne lieu à trois procédés différens.

Méthode des doubles.

Ier Procédé.

Un châssis autour duquel sont enroulés deux fils égaux, suffit pour donner les déviations de deux courans, l'un double de l'autre en intensité. Le procédé qui fut suivi par M. Becquerel dans un de ses intéressans travaux, est tout simple en théorie (1). On se procure, de quelque manière que ce soit, deux courans égaux ; on en dirige un sur l'un des deux fils du galvanomètre, et on prend note de la déviation d° que produit ce premier courant. On fait passer l'autre courant par le second fil; son action s'ajoute à la première, et l'effet D° qui en résulte, appartient évidemment à un courant deux fois plus intense que celui qui a donné la première déviation d°. Supposons, par exemple, que deux courans de la force, chacun, de 4°, produisent, réunis ensemble, une déviation de 7°; on aura Cour. $7^\circ = 2$.Cour. 4°. Mais le courant de 4° se trouve, par une autre expérience, double du courant de 2°. Donc, en représentant par 2,00 l'intensité de 2°, on aura Cour. $4^\circ = 2$ Cour. $2^\circ = 2 \times 2{,}00 = 4{,}00$, et par conséquent Cour. $7^\circ = 2$ Cour. $4^\circ = 2 \times 4{,}00 = 8{,}00$.

C'est assez de cet exemple pour voir qu'il ne s'agit que d'appliquer ce procédé à un grand nombre de courans choisis convenablement dans tous les points de l'échelle

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXI, p. 371.

pour se procurer tout ce qu'il faut pour rédiger la *table des intensités*.

Dès le commencement de mes recherches, je m'étais proposé de suivre cette méthode; mais je fus obligé de l'abandonner dès que je m'aperçus qu'il n'était pas possible de se procurer des courans égaux dans tous les points de l'échelle. Il n'y a que les courans thermo-électriques, lorsqu'ils sont produits par les deux températures extrêmes 0° et 80°, qui peuvent se réduire à une égalité parfaite : quant aux autres, ils ne sont jamais égaux; ou, s'ils le sont, cela n'arrive que pour un moment qui échappe à l'œil de l'observateur.

IIe Procédé.

Ce procédé repose sur un fait que j'ai observé le premier, et qui se vérifie facilement. Les courans hydro-électriques, tant qu'ils n'arrivent pas à un certain degré de force, passent par le circuit d'un multiplicateur aussi bien que par un double circuit (1). La limite où cesse cette propriété est d'autant plus éloignée, que le fil conducteur est plus gros et plus court, et que

---

(1) Mes châssis portent chacun quatre fils multiplicateurs : ici il ne s'agit que de deux; on parlera des autres par la suite. Pour vérifier le fait que les courans d'une certaine intensité ne perdent rien en passant par le double circuit de deux fils, on prépare, au dehors du galvanomètre, un fil égal à celui d'un seul circuit, et on observe ensuite la diminution qu'il produit lorsqu'il est ajouté au fil du multiplicateur. Cette diminution est nulle jusqu'à un certain point de l'échelle.

la tension du courant est plus forte. Nous reviendrons tout à l'heure sur cette dernière condition ; en attendant, il suffit de savoir qu'on peut, dans tous les points de l'échelle, trouver un courant qui passe tout entier par le circuit de deux multiplicateurs.

Cela posé, introduisons un courant C par le fil du multiplicateur, et remarquons la déviation d° qui en résulte : faisons ensuite passer le même courant par le double circuit de deux multiplicateurs, et observons la déviation D° que donne l'instrument dans cette circonstance. Le courant C ne perd rien en passant par le double courant : l'effet D° sera donc précisément le même, que si l'on avait introduit par chaque fil un courant particulier de la force de C. C'est ainsi qu'avec l'artifice du double circuit on parvient au but du procédé précédent, en n'employant qu'un seul courant, au lieu des deux courans égaux qui ne le sont jamais exactement. La précision des résultats dépend d'une seule condition ; elle consiste en ce que le courant ne change pas pendant le temps des deux observations : on parvient à ce but en employant des piles montées à neuf et excitées par un acide qui n'attaque pas trop rapidement les plaques de zinc. En général, plus cette action est forte, et plus les effets varient d'un instant à l'autre. On sait qu'on charge ordinairement les piles avec un mélange d'acide sulfurique et nitrique ; l'emploi de ces deux acides est utile lorsqu'il s'agit d'obtenir le plus grand effet ; mais, pour se procurer des courans le plus invariables qu'il soit possible, il vaut mieux se borner à l'action du seul acide nitrique.

IIe Procédé.

Le procédé que nous venons d'exposer est susceptible d'une grande précision ; mais il exige du temps et des soins qu'on peut épargner en grande partie en employant deux galvanomètres bien comparables, comme seraient, par exemple, les deux *Ac*, *Be* du VIe tableau. Au lieu de commencer par faire passer le courant *C* par le circuit d'un seul fil pour répéter ensuite cette opération sur le double circuit de deux fils, j'introduis le courant par les deux circuits à la fois, en établissant les communications de manière que le circuit simple soit parcouru, par exemple, sur le galvanomètre *Be*, tandis que le circuit double est traversé sur l'autre galvanomètre *Ac*. On a ainsi tout d'un coup les deux observations, c'est-à-dire, l'effet du simple courant *C* sur le premier instrument *Be*, et l'effet du double courant 2 *C* sur l'autre *Ac*. On suppose ici que les deux galvanomètres s'accordent parfaitement ensemble ; cela n'a lieu que dans quelques points de l'échelle ; dans les autres, la correspondance est plus ou moins imparfaite, mais les écarts sont connus, et on peut les corriger facilement d'après les résultats du VIe tableau.

Supposons, par exemple, que l'effet du courant *C*, observé sur le galvanomètre *Be*, soit de $24° \frac{3}{4}$, et que l'effet du courant double 2 *C*, observé sur *Ac*, soit de 32°. On aurait Cour. $32° = 2$ Cour. $24° \frac{3}{4}$, si les deux instrumens marchaient d'accord ; mais le galvanomètre *Be* donne sur le 25e degré $\frac{1}{4}$ de degré de moins que le galvanomètre *Ac* ; donc, au lieu de Cour. $35° = 2$ Cour. $24 \frac{3}{4}$, on aura Cour. $32° = 2$ Cour. 25°. Ce procédé a une supériorité absolue sur les autres.

Erreurs de la méthode des doubles.

Les trois procédés qu'on vient de décrire visent au même but, qui est de passer de l'intensité des courans simples *C* à celle des courans doubles 2 *C*. Sans doute, le procédé qui donnera les meilleures observations sera préférable; mais, dans le cas le plus avantageux, la plus petite erreur commise dans les premiers degrés de l'échelle ne donnera-t-elle pas de grandes erreurs quand on la doublera un grand nombre de fois pour parvenir jusqu'aux dernières divisions? C'est ce qu'il faut examiner avec un peu d'attention.

Je me suis assuré, par des expériences répétées plusieurs fois, que, jusqu'au 4e degré de l'échelle, les intensités des courans sont proportionnelles aux déviations : on trouve, en effet, que le courant de 4° est double de celui de 2°; de même que le courant de 2° est double de celui de 1°, les intensités des courans des trois premiers degrés seront donc évidemment égales à 2,00, 3,00, 4,00.

D'autres observations donnent à peu près les résultats suivans :

Cour. de 54°.	Double du courant de 44°.
44	34
34	27
27	21
21	16
16	11
11	7
7	4

Si ces résultats étaient exacts, on partirait du courant de $4^{\circ}=4{,}00$ pour monter aux degrés supérieurs; on obtiendrait, dans cette hypothèse, les valeurs suivantes:

Cour. de	4°	....	= 4,00.
	7	(= 2 cour. 4°)...	= 8,00.
	11	(= 2 cour. 7)...	= 16,00.
	16	(= 2 cour. 11)...	= 32,00.
	21	(= 2 cour. 16)...	= 64,00.
	27	(= 2 cour. 21)...	= 128,00.
	34	(= 2 cour. 27)...	= 256,00.
	44	(= 2 cour. 34)...	= 512,00.
	54	(= 2 cour. 44)...	= 1024,00.

Mais le courant de 7° n'est pas précisément le double de 4°; les meilleures observations donnent un résultat tant soit peu plus faible. On prend le quart de degré à l'estime, et en faisant osciller l'index sur l'amplitude de ce quart de degré, on prend aussi à l'estime la moitié de cette fraction, c'est-à-dire, le huitième de degré. Les erreurs de lecture ne s'élèvent donc pas à cette dernière fraction; et, quand on ne peut juger ce qu'il manque précisément au courant de 4° pour être la moitié juste du courant de 7°, on est sûr que la fraction qui manque est plus petite qu'un huitième de degré. En supposant donc que le courant de 7° est double du courant $3^{\circ}\frac{7}{8}$, on part d'une donnée qui est au-dessous de la vérité, comme l'autre dont nous avons fait usage tout-à-l'heure en était au-dessus. Voici les valeurs que l'on obtient dans la dernière supposition.

Cour. de	$3^{o}.\frac{7}{8}$	=	3,875.
	7	=	7,75.
	11	=	15,50.
	16	=	31,00.
	21	=	62,00.
	27	=	124,00.
	34	=	248,00.
	44	=	496,00.
	54	=	992,00.

Ces valeurs ne diffèrent des précédentes que d'un trente-deuxième. On voit, en effet, que le courant de 16°, qui était, dans la première progression, égal à 32,00, se trouve, dans la seconde, réduit à 31,00. Cette diminution de $\frac{1}{32}$ demeure la même dans toutes les autres valeurs, car l'on suppose, dans cet exemple, qu'il n'y ait d'autres erreurs que celle qui affecte la première équation.

Mais comme on peut se tromper de $\frac{1}{8}$ de degré dans la première comparaison, on conçoit qu'il est possible que cette erreur affecte plus ou moins les autres observations. Dans l'exemple que nous discutons, on passe huit fois du courant simple au courant double : si les comparaisons étaient toutes en défaut de $\frac{1}{8}$ de degré, toutes les erreurs s'ajouteraient ensemble, et l'intensité du dernier courant de 54° se trouverait affectée d'une erreur bien plus grande que celle que nous avons indiquée. Quoique la combinaison dont il s'agit ne soit nullement probable, on voit cependant combien il serait dangereux de confier au hasard le soin des compensations. Si on a lu, la première fois, un résultat

tant soit peu trop faible, on prend le second en excès, le troisième en défaut, et ainsi de suite; en alternant les erreurs en plus avec celles en moins, on parvient à les compenser jusqu'à un certain point. Toutefois, il faut l'avouer, cette méthode n'est pas la meilleure; il y en a une autre qui mérite la préférence; c'est la *méthode des différences*, l'une des deux que nous avons examinées plus haut.

Méthode des différences.

Nous avons déjà remarqué que les intensités des courans des premiers quatre degrés sont proportionnelles aux degrés mêmes, c'est-à-dire, aux nombres 1,00, 2,00, 3,00, 4,00. Du 4e au 7e degré cette proportionnalité est déjà en défaut d'une moitié; en effet, le courant de 7° (double du courant de 4°) est égal à peu près à 8,00 au lieu d'être = 7,00. Du 4e au 7e degré il y a donc une unité qui doit être partagée sur la valeur numérique des courans des trois degrés 5, 6, 7. Le courant de 11° (double du courant de 7°) est 16,00 = cour. 7° + 8,00. Il y a donc du 7e au 11e degré une différence de 8,00 qu'il faut partager entre les valeurs des quatre degrés 8, 9, 10, 11. Après le 11e degré, les différences augmentent de plus en plus : leur loi est si rapide que le courant de 54° est déjà 1000 fois plus intense que celui de 1°. Si on connaissait cette loi, rien de plus aisé que la rédaction de la table des intensités; mais cette connaissance nous manque tout-à-fait, et il faut avoir recours à une longue série d'expériences, si l'on veut, par ce moyen, parcourir toute l'échelle du galvanomètre.

Que l'on mesure, par exemple, deux courans, l'un

de la force de 10° et l'autre de la force de 9° ; que l'on prenne la différence de ces deux courans en les faisant passer, en sens inverse, par deux des fils égaux de l'instrument, et l'on trouvera :

Cour. de 2° = cour. 10° — cour. 9°.

On obtient de la même manière les résultats suivans :

Cour. de 3°	= cour. 13°	—	cour. 12°.
Cour. de 4	= cour. 16	—	cour. 15
Cour. de 5 ½	= cour. 19	—	cour. 18
Cour. de 7	= cour. 22	—	cour. 21
Cour. de 8	= cour. 24	—	cour. 23
Cour. de 10	= cour. 27	—	cour. 26
Cour. de 12	= cour. 31	—	cour. 30
Cour. de 13	= cour. 34	—	cour. 33
Cour. de 14	= cour. 37	—	cour. 36
Cour. de 15	= cour. 40	—	cour. 39
Cour. de 17	= cour. 45	—	cour. 44
Cour. de 19	= cour. 50	—	cour. 49
Cour. de 21 ½	= cour. 55	—	cour. 54
Cour. de 24	= cour. 60	—	cour. 59

Telle est précisément la série des différences dont je me suis servi pour rédiger la *table des intensités* qui se trouve à la suite de ce Mémoire. Je n'entrerai pas dans tous les détails relatifs à ce genre d'expériences ; c'est assez de savoir que, si je n'avais eu à ma disposition deux galvanomètres comparables, je ne serais pas, suivant toute probabilité, parvenu au but que je m'étais proposé. Mesurer deux courans l'un après l'autre, et en prendre ensuite la différence, est une expérience qui exige trois opérations successives, pendant lesquelles la

force des courans varie presque toujours, plus ou moins. Il faut par conséquent répéter plusieurs fois les mêmes observations; tenir compte des variations qui arrivent dans les courans, et les discuter avant de s'arrêter à un résultat quelconque. On réussit beaucoup mieux en employant deux galvanomètres; les trois opérations se réduisent à deux, c'est-à-dire, à mesurer les deux courans, l'un après l'autre, sur le même instrument : la différence se prend dans le même temps sur l'autre galvanomètre, qui communique convenablement avec le premier. Au surplus, si je devais refaire ce travail, je ne me bornerais pas à l'usage de deux galvanomètres; j'en employerais trois, un pour chaque courant, et le troisième pour la différence. Les écarts des trois instrumens se corrigeraient sans peine, après les avoir comparés ensemble.

La table des intensités est divisée en deux colonnes principales. On lit, dans la première, le nombre progressif des degrés de déviation; dans la seconde, la valeur numérique de chaque degré. Les deux divisions ont chacune leur colonne des *différences*, l'une en *degrés*, l'autre en *nombres*. L'observation donne directement les différences en degrés; celles-ci sont, comme nous avons vu :

Cour. 10° — cour. 9° = cour. 2°.
Cour. 13 — cour. 12 = cour. 3

On réduit ces différences en nombres, en partant de la valeur des premiers degrés. Les différences en degrés, données par l'expérience, sont marquées d'un astérisque; les autres, sans cette marque distinctive, sont

des moyennes arithmétiques. Il aurait été tout-à-fait inutile de s'occuper d'une loi d'interpolation plus exacte ; car les erreurs qu'on peut commettre à cet égard sont sans doute très-petites, en comparaison de celles qui affectent les observations directes. J'aurais même pu, avec une formule empirique, rendre moins irrégulière la marche générale des différences ; mais la table n'aurait rien gagné par ce moyen. Il vaut d'ailleurs beaucoup mieux laisser à découvert toutes les irrégularités que de les masquer d'une manière quelconque.

La précision de la table dépend surtout des précautions qu'on a prises pour fixer la valeur des premiers degrés. J'ai fait et refait plusieurs fois le commencement de l'échelle, consultant tantôt la méthode des doubles, tantôt la méthode des différences. Les nombres que l'on trouve vis-à-vis des premiers neuf degrés résultent du concours des deux méthodes, et sont choisis parmi les groupes des meilleures observations. Je suis sûr qu'ils s'écartent bien peu de la vérité : malgré cela, il n'est guère probable que la valeur des degrés supérieurs soit aussi juste qu'elle l'est dans la partie inférieure de l'échelle. J'ai cependant vérifié la table dans presque tous les points, et je puis assurer que je ne l'ai jamais trouvée en défaut de la valeur d'un demi-degré. Le galvanomètre a, dans ces quatre multiplicateurs, tout ce qu'il faut au physicien pour faire autant de vérifications qu'il en désire, car le circuit de deux fils donne le courant double, aussi-bien que les circuits de trois et quatre fils donnent le courant triple et le courant quadruple. Voilà quelques-unes de ces vérifications :

OBSERVATIONS.		VALEURS DE LA TABLE.		Diff.
Courans doubles.	Cour. 12° = 2 cour. 8°	$\frac{\text{cour. } 12^\circ}{2} = \frac{18,19}{2} =$	9,10	— 0,30
		cour. 8° = ...	9,40	
	Cour. 18° = 2 cour. 13°	$\frac{\text{cour. } 18^\circ}{2} = \frac{41,98}{2} =$	20,99	— 0,20
		cour. 13° = ...	21,19	
	Cour. 26° = 2 cour. 20°	$\frac{\text{cour. } 26^\circ}{2} = \frac{109,53}{2} =$	54,77	+ 0,59
		cour. 20° = ...	54,18	
	Cour. 38° = 2 cour. 30°	$\frac{\text{cour. } 38^\circ}{2} = \frac{344,22}{2} =$	172,11	+ 2,62
		cour. 30° = ...	169,49	
	Cour. 50° = 2 cour. 40°	$\frac{\text{cour. } 50^\circ}{2} = \frac{781,52}{2} =$	390,76	— 8,60
		cour. 40° = ...	399,36	
Courans triples.	Cour. 15° = 3 cour. 8°	$\frac{\text{cour. } 15^\circ}{3} = \frac{28,19}{3} =$	9,39	— 0,01
		cour. 8° = ...	9,40	
	Cour. 35° = 3 cour. 24°	$\frac{\text{cour. } 35^\circ}{3} = \frac{270,55}{3} =$	90,18	+ 3,10
		cour. 24° —	87,08	
	Cour. 48° = 3 cour. 33°	$\frac{\text{cour. } 48^\circ}{3} = \frac{688,28}{3} =$	229,43	+ 2,37
		cour. 33° = ...	227,06	
	Cour. 55° = 3 cour. 38°	$\frac{\text{cour. } 55^\circ}{3} = \frac{1070,87}{3} =$	356,96	+ 12,74
		cour. 38° = ...	344,22	
	Cour. 60° = 3 cour. 43°	$\frac{\text{cour. } 60^\circ}{3} = \frac{1460,47}{3} =$	486,82	— 6,80
		cour. 43° = ...	493,62	
Courans quadruples.	Cour. 25° = 4 cour. 14°	$\frac{\text{cour. } 25^\circ}{4} = \frac{97,67}{4} =$	24,42	— 0,10
		cour. 14° = ...	24,52	
	Cour. 40° = 4 cour. 25°	$\frac{\text{cour. } 40^\circ}{4} = \frac{399,36}{4} =$	99,84	+ 2,17
		cour. 25° = ...	97,67	

Ces résultats sont assez satisfaisans ; les erreurs n'atteignent même pas le demi-degré que nous avons signalé plus haut.

Résidus des courans.

Le galvanomètre ne mesure que le courant qui passe par son fil ; mais si un courant vient d'une source assez abondante, quelle est la partie qui passe par le fil de l'instrument, et celle qui n'y passe pas ? Il faut d'abord faire une distinction pour n'avoir jamais à confondre les courans thermo-électriques avec les courans hydro-électriques.

Courans thermo-électriques.

Ces courans s'affaiblissent d'une manière très-frappante aussitôt qu'on allonge leur circuit. La loi de cette diminution est très-compliquée ; je m'en suis aperçu en plusieurs circonstances, mais particulièrement en recherchant la longueur qu'il fallait donner au fil des multiplicateurs pour produire le plus grand effet. J'ai vu que le *maximum* a lieu lorsque le fil a un certain nombre de tours ; une plus grande quantité, aussi-bien qu'une plus petite, diminue la sensibilité de l'instrument. Mais ce résultat, qu'on y fasse bien attention, n'appartient qu'aux courans thermo-électriques. Pour les autres courans, les hydro-électriques, l'instrument est d'autant plus sensible qu'on multiplie davantage les tours du fil sur le châssis. La différence est si tranchée qu'on ne peut pas s'y méprendre ; elle s'explique assez bien, en partant du fait connu que la conductibilité du fil conjonctif est bien plus imparfaite pour les courans

à faible tension, les thermo-électriques, qu'elle ne l'est pour les courans *à grande tension,* les hydro-électriques.

Par cette raison, la recherche des résidus est bien plus simple dans un cas que dans l'autre. Pour les courans thermo-électriques, la question me semble même si compliquée que je doute fort qu'elle soit abordable par la voie des expériences. Nous tâcherons donc de la résoudre dans le seul cas des courans hydro-électriques, qui ne présente pas autant de difficultés.

Courans hydro-électriques.

La première règle qu'on doit établir, c'est qu'*à force égale* ces courans laissent en arrière des résidus d'autant moins sensibles, que le nombre des élémens voltaïques d'où ils proviennent est plus grand.

Le châssis de notre comparateur porte quatre fils multiplicateurs. Supposons qu'un de ces fils communique avec une certaine source d'électricité voltaïque ; celle-ci produira sur l'aiguille une déviation que nous désignerons par d^{o}. Mettons un autre fil en communication avec la même source ; le courant se partage sur les deux conducteurs, et produit un effet qui surpasse le premier d^{o} d'une certaine quantité r^{o}, lorsque le courant est trop abondant pour passer en totalité sur un seul fil. Faisons encore communiquer avec la source le troisième fil ; le courant suit les trois conducteurs, et produit une déviation qui augmente d'une autre quantité r', si le courant ne pouvait pas, par son abondance, passer tout entier par les deux premiers fils. Ajoutons enfin le quatrième fil, et l'on aura un autre accroissement r'' si le courant ne se dé-

chargeait tout-à-fait par la voie des trois premiers conducteurs.

Telle est la manière d'étudier la loi des résidus. En l'appliquant à la source d'un seul élément voltaïque, j'ai obtenu les résultats qui se trouvent dans le tableau suivant. L'élément était disposé de manière qu'on pouvait le plonger plus ou moins dans l'eau acidulée, pour avoir des courans de la force convenable.

Immersions progressives.	DÉVIATIONS du courant déchargé par			
	un fil.	deux fils.	trois fils.	quatre fils.
1	10°	$10° + 0$	$10° + 0 + 0$	$10° + 0 + 0 + 0$
2	18	$18 + \frac{1}{8}$	$18 + \frac{1}{8} + 0$	$18 + \frac{1}{8} + 0 + 0$
3	23	$23 + \frac{1}{4}$	$23 + \frac{1}{4} + \frac{1}{8}$	$24 + \frac{1}{4} + \frac{1}{8} + 0$
4	29	$29 + \frac{1}{2}$	$29 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4}$	$29 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{8}$
5	37	$37 + 1$	$37 + 1 + \frac{1}{2}$	$37 + 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4}$
6	47	$47 + 2$	$47 + 2 + 1$	$47 + 2 + 1 + \frac{1}{2}$

Les résultats de ce tableau commencent à 10°. Le courant de cette force passe tout-à-fait par un seul fil, car les trois autres n'ajoutent rien à l'effet.

Le courant à 18° est déjà assez fort pour donner un résidu ; le second fil ajoute $\frac{1}{8}$ de degré ; c'est la première fraction appréciable. Les deux autres fils n'ajoutent rien.

A 23°, les résidus sont $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{8}$. Le premier s'obtient avec le second fil ; l'autre avec le troisième. Le quatrième n'ajoute rien.

A 29°, il y a trois résidus , $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{8}$. Le quatrième fil qui , dans le cas précédent, n'ajoutait rien, donne un accroissement de $\frac{1}{8}$; c'est, comme nous venons de le dire , la plus petite des fractions appréciables. Un cinquième fil n'ajouterait rien de sensible. Le courant de 29° est donc le dernier que l'on puisse mesurer en totalité avec les quatre fils de l'instrument. Les courans d'une force supérieure n'ont pas , dans le galvanomètre , un nombre de conducteurs assez grand pour se décharger complètement. Le courant de 37°, qui donne pour résidus les quantités 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, exigerait un cinquième fil pour passer en totalité; il en faudrait ajouter un sixième pour le courant de 47°, dont les premiers résidus sont 2, 1, $\frac{1}{2}$.

Cependant la loi de ces résidus est assez visible pour compléter la série dans tous les cas où elle ne serait pas poussée jusqu'au dernier terme. Les résidus décroissent en raison géométrique, et la progression $\div\div$ 2 : 1 : $\frac{1}{2}$: $\frac{1}{4}$... qu'ils forment , a pour somme la quantité $2r - \frac{1}{8}$, où il n'entre que le premier résidu r et le dernier $\frac{1}{8}$. Nous présentons ce résultat bien loin de croire qu'il soit d'une exactitude mathématique ; il est très-probable que la loi des résidus est plus compliquée : celle à laquelle nous sommes parvenus doit être regardée comme une loi approximative dont les physiciens peuvent se servir jusqu'à ce qu'on en trouve une plus exacte.

Le tableau des résidus contient les élémens d'une autre approximation. Ecrivons en trois colonnes , 1° les degrés $D°$ des courans du tableau précédent ; 2° les intensités I de ces courans , telles que les donne la table que nous avons rédigée ; 3° les résidus $2r - \frac{1}{8}$ avec leurs équiva-

lens en nombres. On compose de cette manière le tableau suivant.

Déviations D°.	Insensités I.	Résidus $2r - \frac{1}{8}$.
		Degrés. Nombres.
18°	41,98	0°,125 = 0,73 = $\frac{1}{58}$ (41,98)
23	77,68	0 ,375 = 3,53 = $\frac{1}{22}$ (77,68)
29	152,63	0 ,875 = 14,75 = $\frac{1}{10}$ (152,63)
37	318,48	1 ,875 = 49,33 = $\frac{1}{6,5}$ (318,48)
47	645,14	3 ,875 = 181,00 = $\frac{1}{3,6}$ (645,14)

En comparant les nombres des intensités *I* avec les degrés des résidus, on voit que ces deux quantités, exception faite des valeurs de la première ligne, augmentent à peu près dans le même rapport; les uns aussi bien que les autres se doublent d'un terme à l'autre: les résidus augmentent donc à peu près comme les intensités, mais il ne faut pas s'y méprendre, dans ce rapport les résidus sont encore évalués *en degrés*. Réduits *en nombres*, ils offrent une série qui croît rapidement, mais sans apparence d'aucune régularité (1). Si l'on compare, en effet, l'intensité des résidus avec l'intensité de leurs courans respectifs, on obtient la série $\frac{1}{58}$, $\frac{1}{22}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{6,5}$, $\frac{1}{3,6}$; les premiers termes augmentent de l'un à l'autre dans un rapport plus fort que celui de 1 : 2; les derniers, au

(1) Pour faire cette réduction, on ajoute à la déviation D° son résidu en degré $= 2r - \frac{1}{8}$; on cherche dans la table l'intensité du courant $= D° + 2r - \frac{1}{8}$, et on déduit de ce nombre l'intensité correspondante à la déviation D°.

contraire, augmentent dans une proportion plus faible. Sans vouloir tirer aucune conséquence de ce résultat, je me bornerai à faire remarquer que les pertes en résidus des courans, augmentent avec une rapidité qu'on n'aurait pas soupçonnée. Le courant de 18° perd à peine $\frac{1}{58}$ de sa force ; le courant de 47° en perd déjà presque deux septièmes.

Les détails que nous venons d'exposer appartiennent aux courans excités par un seul élément voltaïque. Les résidus des courans produits par plusieurs élémens, se déterminent de la même manière. On trouve, pour ces appareils, la loi que nous avons annoncée pour les courans élémentaires, mais le premier résidu commence à paraître plus tard. Une pile, par exemple, composée de douze élémens, et donnant une déviation de 30°, produit un courant qui passe tout entier par un seul fil de mon instrument ; au contraire, un seul élément de la même force de 30°, donne un courant qui perd, sur un seul fil, $\frac{1}{10}$ de son intensité.

Voici un autre résultat qui mérite d'être signalé pour l'usage de tous les fils du comparateur. Une pile de 14 à 15 élémens de la force de 60°, produit un courant qui ne passe pas tout entier par un seul fil ; mais il passe complètement avec le concours des trois autres fils. On voit par là qu'il y a dans l'appareil de quoi décharger complètement des piles d'une force assez considérable, car, pour parvenir au point de 60°, il faut employer des élémens de 24 à 30 pouces carrés de surface.

Nous ne pousserons pas plus loin ces détails, attendu que ce n'est pas ici qu'on doit traiter à fond la recherche des résidus. Les résultats et les éclaircissemens que nous

venons d'exposer suffisent pour mettre à même le physicien de compléter les mesures que donne le galvanomètre. Sous ce point de vue, la question des résidus entrait dans le plan de mon travail, et il était nécessaire de s'en occuper pour ne pas priver la table des intensités d'un supplément qui peut devenir, à ce qu'il me semble, d'une utilité générale. Il n'y a qu'à suivre le chemin que nous venons de tracer, pour résoudre plusieurs problèmes de galvanométrie. Tant que les piles sont isolées, elles développent, sur leurs pôles, une *tension* qu'on mesure avec l'électromètre : aussitôt qu'elles appartiennent à un circuit fermé, les signes de la tension disparaissent, et l'appareil donne lieu à d'autres effets qu'on a étudiés, analysés de mille manières, mais qu'on n'a jamais mesurés avec exactitude. Parmi ces effets, on doit compter la difficulté plus ou moins grande avec laquelle les courans traversent les liquides interposés et les fils conjonctifs. Or, comment mesurer cette espèce de résistance avec un certain degré de précision? Il me semble qu'il n'est guère possible de trouver cette mesure hors des résidus dont nous avons parlé jusqu'à présent.

Je finis par une réflexion relative aux difficultés de cette matière. Au point où nous en sommes, la physique se trouve dans le même état que les mathématiques appliquées, dont les problèmes sont devenus d'une solution si compliquée. Les expériences faciles ont été faites et variées de toutes les manières ; les lois simples ont été découvertes ; il ne reste que des expériences difficiles à faire, que des lois compliquées à développer. Les difficultés se rencontrent dans toutes les branches

de la science. Pour ce qui regarde particulièrement la galvanométrie, je placerai en première ligne les travaux de MM. Becquerel, de La Rive, Marianini, qui contiennent une foule d'expériences et d'observations du plus haut intérêt. Mais, tout en avouant le mérite de ces recherches, n'est-il pas vrai qu'elles laissent beaucoup à désirer quand on considère que les résultats ne sont, pour la plupart, ni mesurés avec assez d'exactitude, ni comparables entre eux? La galvanométrie, on peut le dire, est aussi riche en faits qu'elle est pauvre en mesures. On voit qu'il est impossible de la tirer de cet état sans le secours d'un *galvanomètre comparable*; on voit de même que la *table des intensités* serait, après l'instrument, ce qu'on pouvait désirer davantage. J'ai tâché de remplir l'un et l'autre but; le sujet, j'en ai fait la remarque dès le commencement, n'était pas sans difficultés. Je ne saurais mieux faire, en finissant, que de renouveler cette même déclaration, soit pour justifier, en quelque sorte, les imperfections de mon travail, soit pour exciter les physiciens à la recherche d'autres moyens, si les résultats auxquels je suis parvenu n'étaient pas aussi satisfaisans que je le suppose.

Reggio, le 1er octobre 1829.

Description de l'Instrument.

Fig. 2. Perspective du galvanomètre réduit au quart de ses dimensions naturelles.

AA'A. Table en bois, qu'on met de niveau avec trois vis *v*, *v*, *v*.

Hauteur de la table...	30 millim.
Largeur............	220
Longueur..........	310

Ces dimensions ne sont pas de rigueur.

TT. Châssis en bois ; il est fixé à la table avec quatre vis. *Voyez*, pour les détails, la fig. 3.

CC. Cercle en métal, divisé en 360° ; il couvre le châssis auquel il est fixé par quatre petites vis.

DEF. Equerre en laiton fixée verticalement sur la table, et qui porte à son extrémité le fil de suspension.

dfg. Petit mécanisme appliqué à l'extrémité *F*, pour abaisser ou élever l'aiguille magnétique.

HH'H. Cloche en verre ; il y a sur la table une rainure circulaire pour la recevoir.

I, II, III, etc. Chevilles en laiton, auxquelles aboutissent les extrémités des fils des quatre multiplicateurs. On leur a donné la forme conique pour avoir des contacts plus parfaits avec les fils qu'on y enroule tour à tour. Elles sont en outre percées à leur sommet pour faciliter les moyens de communication.

ns. Aiguille magnétique. Elle est coupée de la longueur convenable dans une aiguille à tricoter ordinaire. Ces dernières portent, dans le commerce, le n° 10, et viennent d'Aix-la-Chapelle.

Longueur de l'aiguille ns = 83,5 mill.
Son diamètre.. .... .. = $\frac{2}{3}$ de mill.

ii. Index de laiton.

pq. Petit cylindre du même métal : il est composé de deux pièces, qui se vissent ensemble, et qui portent, l'une, l'aiguille ns, l'autre la pointe ii. La partie supérieure reçoit, dans un petit trou, la pointe du petit anneau o, où se termine le fil de suspension.

Hauteur pq = 8 mill.
Diamètre... = 2

Le poids du cylindre pq avec l'aiguille ns et l'index ii est de 0,79 gramm. L'aiguille seule pèse 0,21 gram.

La distance entre l'aiguille ns et l'index ii est de 12 mill.

Fig. 3. Châssis. Les dimensions de rigueur sont les trois que l'on couvre avec le cordon des quatre multiplicateurs, savoir :

Longueur ... ab = 90 mill.
Largeur aa = bb = 11
Hauteur.... cd = 13

Les côtés mn, op dépassent de 2,5 mill. les plans cd; cette hauteur suffit pour recevoir le cordon sans empêcher l'application immédiate du cercle CC sur les côtés mn, mn.

xy. Ouverture rhomboïdale pour introduire l'aiguille ns dans l'intérieur du châssis. Les

côtés supérieurs *mn*, *mn*, sont cintrés ; c'est afin que l'on puisse séparer les tours du cordon et les fixer sur chaque côté, de manière qu'ils ne bouchent pas l'ouverture *xy*. Ces tours, on les tient en place avec des liens en soie, qui embrassent les côtés *mn*, *mn*.

f, *f*. Petites oreilles en métal appliquées aux côtés inférieurs *op*, pour fixer avec des vis le châssis à la table *AA'A*.

Les fils des quatre multiplicateurs sont tordus ensemble dans tout l'intervalle qu'ils occupent autour du châssis ; ils se séparent en sortant du châssis, et c'est ainsi, séparés l'un de l'autre, qu'on les amène jusqu'aux chevilles I, II, III...

Les chevilles	I, II appartiennent aux extrémités du	1er fil.
	III, IV........................	2me
	V, VI........................	3e
	VII, VIII........................	4e

La longueur du cordon est de 870 mill. ; c'est la partie qui enveloppe le châssis. La torsion du cordon est telle que les fils détordus s'allongent de 17 mill. Du châssis aux chevilles, chaque fil est long de 150 mill. Dans cette mesure, n'est pas comprise la portion qui est roulée autour des chevilles, et qui est longue de 140 à 150 mill. En coupant des fils de la longueur de 1480 mill., on en a assez pour ces différentes parties.

Le diamètre des fils est précisément de $\frac{2}{3}$ de mill. ; ce diamètre devient presque de 1 mill., lorsque les fils sont couverts de soie. On recuit les fils avant de les

couvrir ; cela les rend plus souples ; ils se tordent ensuite plus facilement, et s'ajustent beaucoup mieux aux châssis.

N. B. La conductibilité des fils ne dépend que de leurs dimensions. Les petites différences de qualité, de cuivre à cuivre, ne sont d'aucune conséquence.

L'instrument doit être orienté de manière que l'index *ii* se trouve du côté de l'observateur ; on tourne pour cela la partie postérieure de la table vers le nord, et l'antérieure I, II, III... vers le sud.

TABLE DES INTENSITÉS.

Force du courant en				Force du courant en			
Degrés.		Nombres.		Degrés.		Nombres.	
	Diff.		Diff.		Diff.		Diff.
1°.		1,00	1,00	31°.	★ 12°,33	187,68	19,19
2		2,00	1,00	32	12 ,66	206,87	20,19
3		3,00	1,00	33	★ 13 ,00	227,06	21,19
4		4,00	1,20	34	13 ,33	248,25	22,30
5		5,20	1,20	35	13 ,66	270,55	23,41
6		6,40	1,40	36	★ 14 ,00	293,96	24,52
7		7,80	1,60	37	14 ,33	318,48	25,74
8		9,40	1,80	38	14 ,66	344,22	26,96
9	★ 2°,00	11,20	2,00	39	★ 15 ,00	371,18	28,18
10	2 ,33	13,20	2,33	40	15 ,40	399,36	29,78
11	2 ,66	15,53	2,66	41	15 ,80	429,14	31,38
12	★ 3 ,00	18,19	3,00	42	16 ,20	460,52	33,10
13	3 ,33	21,19	3,33	43	16 ,60	493,62	34,94
14	3 ,66	24,52	3,66	44	★ 17 ,00	528,56	36,78
15	★ 4 ,00	28,18	4,00	45	17 ,40	565,34	38,86
16	4 ,50	32,18	4,60	46	17 ,80	604,20	40,94
17	5 ,00	36,78	5,20	47	18 ,20	645,14	43,14
18	★ 5 ,50	41,98	5,80	48	18 ,60	688,28	45,46
19	6 ,00	47,78	6,40	49	★ 19 ,00	733,74	47,78
20	6 ,50	54,18	7,10	50	19 ,50	781,52	50,98
21	★ 7 ,00	61,28	7,80	51	20 ,00	832,50	54,18
22	7 ,50	69,08	8,60	52	20 ,50	886,68	57,73
23	★ 8 ,00	77,68	9,40	53	21 ,00	944,41	61,28
24	8 ,66	87,08	10,59	54	★ 21 ,50	1005,69	65,18
25	9 ,33	97,67	11,86	55	22 ,00	1070,87	69,08
26	★ 10 ,00	109,53	13,20	56	22 ,50	1139,95	73,38
27	10 ,50	122,73	14,37	57	23 ,00	1213,33	77,68
28	11 ,00	137,10	15,53	58	23 ,50	1291,01	82,38
29	11 ,50	152,63	16,86	59	★ 24 ,00	1373,39	87,08
30	★ 12 ,00	169,49	18,19	60		1460,47	

Sur *l'Acide contenu dans l'urine des quadrupèdes herbivores.*

Par Mr J. Liebig.

Occupé de quelques recherches sur la composition de l'acide urique, j'ai pensé que l'acide particulier que Fourcroy et Vauquelin ont découvert dans l'urine de plusieurs animaux, et qu'ils ont pris pour de l'acide benzoïque, pourrait donner quelque lumière sur la formation de l'acide urique; voilà ce qui m'a engagé à faire les expériences dont je vais présenter les résultats dans ce Mémoire.

L'urine de cheval mêlée avec de l'acide hydro-chlorique en excès, donne, au bout de quelque temps, un précipité cristallin, jaune-brun, qui a une odeur particulière et désagréable, qu'on ne peut pas lui ôter par de simples lavages avec de l'eau. On fait bouillir ce précipité avec de la chaux vive et de l'eau, et au liquide filtré on ajoute une solution de chlorure de chaux jusqu'à ce qu'on ne sente plus l'odeur d'urine, et enfin du charbon animal jusqu'à ce que la liqueur filtrée soit décolorée. Cette liqueur, encore chaude, est mêlée avec de l'acide hydro-chlorique pur en grand excès, et on laisse refroidir. Il s'en sépare des prismes assez gros, d'un blanc éblouissant, d'une longueur de 2 à 3 pouces, et demi-transparens, et qui, par leurs propriétés, diffèrent beaucoup de l'acide benzoïque.

Cet acide se distingue de l'acide benzoïque non-seulement par sa cristallisation particulière, mais encore par un moindre degré de solubilité dans l'eau, par ses sels très-

différens des benzoates, et enfin par sa composition dans laquelle il entre de l'azote. Il fond par l'action de la chaleur, se décompose et devient noir ; en même temps il se sublime une substance cristalline, dont je traiterai plus tard ; il se dégage une odeur très-marquée d'amandes amères, et il reste beaucoup de charbon poreux. Mêlé et chauffé avec quatre fois son poids d'hydrate de chaux, il laisse dégager beaucoup d'ammoniaque.

Comme j'ai examiné principalement l'acide qui provient de l'urine de cheval, je le nommerai, faute d'un nom plus convenable, *acide hippurique* (de ἵππος et οὖρη). L'acide sulfurique dissout facilement, sans se noircir, l'acide hippurique à la température de 120° ; l'eau le précipite sans altération de cette dissolution. Chauffé avec l'acide sulfurique à une température supérieure à 120°, il est décomposé ; le charbon qui se sépare finit par s'oxider aux dépens de l'acide sulfurique, et il se sublime des cristaux blancs, luisans. Cet acide se dissout avec la même facilité dans l'acide nitrique ; mais, par la chaleur de l'ébullition, il est décomposé, quoiqu'il se dégage à peine des traces d'acide nitreux ou d'acide carbonique. Il est soluble dans l'acide hydrochlorique chaud ; par le refroidissement, il cristallise avec toutes ses propriétés. Une dissolution aqueuse de chlore ne l'attaque point ; mais, bouilli avec un grand excès de chlorure de chaux, il est complètement décomposé. Calciné avec l'oxide de cuivre, on obtient un mélange gazeux, qui, dans quatre expériences différentes, a été trouvé composé de

96, 79, 99, 53 d'acide carbonique,
à 6, 4, 6, 3 d'azote.

Ces proportions d'azote et d'acide carbonique sont fort loin de présenter un résultat bien déterminé. En effet, on conçoit facilement, la quantité de l'azote étant si petite, que la moindre partie d'air atmosphérique qui reste dans le tube doit produire une grande différence dans la proportion relative des atomes. C'est ce qui m'a obligé à recourir à l'appareil décrit pour l'analyse du fulminate d'argent, par M. Gay-Lussac et moi. A l'aide de cet appareil, la substance organique est brûlée dans le vide; par conséquent on peut se fier au résultat, si la combustion a été opérée avec soin; cependant l'opération n'est pas sans difficulté, parce que, au commencement, le tube étant chauffé trop fortement, il risque d'être comprimé par la pression extérieure. Il est toujours bon de choisir des tubes de verre vert à bouteille, qui supportent très-bien la chaleur rouge sans se ramollir (1).

L'acide hippurique, brûlé dans cet appareil, a donné un mélange gazeux qui renferme pour 100 p. d'acide

---

(1) Pour preuve du peu d'exactitude de la méthode ordinaire de déterminer la proportion relative du volume de l'azote et de l'acide carbonique, je vais citer la composition de la morphine. MM. Pelletier et Dumas admettent dans ce corps de l'azote et du carbone en raison de 1 : 30; mais avec l'appareil indiqué on obtient, pour 1 d'azote, 32 d'acide carbonique; les analyses de la quinine, de la cinchonine, etc., donnent des résultats qui ne sont pas moins différens; en effet, on peut dire que toutes les analyses des corps azotés, où l'azote et le charbon se trouvent en une proportion plus grande que 1 : 5, lorsqu'elles ont été faites à la manière ordinaire, sont incertaines.

carbonique, 5 d'azote, ou 20 vol. de carbone pour 1 vol. d'azote.

Pour vérifier ce résultat qui m'a paru extraordinaire, j'ai employé une méthode qui donne des résultats tout-à-fait exacts, et dont on pourrait se servir avec le même avantage pour déterminer la proportion du carbone dans les acides organiques qui ne contiennent point d'azote.

Cette méthode consiste à brûler avec l'oxide de cuivre la combinaison de l'ammoniaque avec l'acide qu'on veut examiner. Par exemple, l'oxalate d'ammoniaque, décomposé de cette manière, donne de l'azote et de l'acide carbonique, dans le rapport de 1 : 2; et puisque le volume de l'azote correspond toujours à un atome ou à un double atome, il faut bien que les volumes relatifs de l'acide carbonique expriment toujours le nombre des atomes de carbone renfermés dans la substance. Dans le cas où le sel neutre d'un acide avec l'ammoniaque ne cristalliserait que difficilement, on pourrait employer, avec le même succès, le sel acide qui ordinairement cristallise sans peine; mais alors la substance ne renferme que la moitié des atomes obtenus. L'hippurate acide d'ammoniaque, en le décomposant avec l'oxide de cuivre, m'a fourni de l'azote et de l'acide carbonique dans le rapport de 2 : 27; résultat qui confirme la proportion trouvée plus haut.

La détermination de l'hydrogène opérée en même temps que l'analyse quantitative, présente des difficultés, qui, à cause de la petite quantité de substance qu'on soumet à l'analyse, ne permettent guère de parvenir à un résultat assez exact. M. Gay-Lussac a donc préféré de séparer entièrement cette opération de l'analyse pro-

prement dite; modification qui lui permet d'employer de grandes quantités de matière; ainsi, dès qu'on obtient une quantité considérable d'eau, un peu d'humidité adhérente à l'oxide de cuivre troublera à peine la proportion des atomes de la substance.

La matière à examiner est mêlée avec l'oxide de cuivre et logée dans le tube de verre qui doit servir à la décomposition; on met ce tube en communication avec une cloche qui contient une capsule remplie d'acide sulfurique; on fait le vide, et on abandonne l'appareil plusieurs heures à lui-même; puis on adapte au tube de combustion un autre tube rempli de chlorure de calcium, d'une longueur de 4 à 6 pouces. L'augmentation de poids de ce dernier tube, après l'opération, correspond au poids de l'eau produite; on laisse échapper le gaz. Cette expérience étant faite, on peut procéder à l'analyse quantitative sans avoir égard à l'eau. Il est vrai qu'alors le gaz recueilli se trouve saturé d'humidité, mais l'augmentation de volume qui en résulte change si peu le résultat du calcul, qu'on peut bien se dispenser d'une réduction. 0,300 part. d'acide hippurique ont fourni 0,180 d'eau. 0,0625 gram. ont donné à 13° C. et à la pression de 27″, 8′,2; 81 C. C. de gaz, qui, réduits à 0° et 28″, correspondent à 76,38 C. C.; donc l'acide hippurique est composé de

Azote.....	0,0046;
Carbone...	0,0393;
Hydrogène.	0,0031;
Oxigène...	0,0155.
	0,0625.

Cet acide ne renferme point d'eau de cristallisation ; il a besoin, pour se dissoudre, de 600 part. d'eau à 0°.

Le poids atomique, d'après l'analyse du sel de plomb, est de

I = 195 ;
II = 200 ;
III = 191 ;

d'après l'analyse du sel de chaux, de

IV = 197 ;

la moyenne de ces résultats est de 196.

L'analyse étant calculée d'après ce nombre, on a :

			calculé.	trouvé.
1 at.	d'azote.....	14	7,291	7,337.
20	de carbone..	120	62,500	63,032.
10	d'hydrogène.	10	5,208	5,000.
6	d'oxigène...	48	25,001	24,631.
		192	100,000	100,000.

D'après l'analyse de l'hippurate de plomb, 100 part. d'acide se combinent avec 55,31 d'oxide de plomb, et le sel cristallisé renferme en outre 25,64 d'eau. Il s'ensuit que l'oxigène de l'oxide est à celui de l'eau et de l'acide comme 1 : 6 : 6.

Des Hippurates.

L'acide hippurique dissout aisément la plupart des oxides métalliques. Ses combinaisons solubles précipitent les solutions de l'oxide de fer en couleur de rouille : les nitrates d'argent et de protoxide de mercure en flocons blancs et caséeux.

L'hippurate d'ammoniaque neutre ne cristallise que difficilement ; mais le sel acide cristallise sans peine. Le sel neutre évaporé exhale de l'ammoniaque. Chauffé jusqu'à siccité, il fond et devient rosé; le résidu, dissous dans de l'eau chaude et refroidi, donne des cristaux de la même couleur, qui, au reste, se comportent comme l'acide hippurique.

Les hippurates de potasse, de soude et de magnésie sont très-solubles et difficilement cristallisables.

Les hippurates de baryte et de strontiane ne sont pas précipités avec un excès d'acide hippurique. En faisant bouillir cet acide avec du carbonate de baryte, on obtient un liquide qui a une réaction alcaline, et se prend en gelée par l'évaporation : en le laissant refroidir, il se présente en masses blanches comme de la porcelaine, en forme de cônes tronqués, qui deviennent complètement rugueuses en peu de temps. Cette masse blanche, étant séchée sous la machine pneumatique, se fond par une douce chaleur sans diminuer de poids, et donne un liquide clair, qui, par le refroidissement, se prend en verre diaphane. Si l'on dissout ce sel basique dans l'eau, et si l'on ajoute de l'acide acétique étendu jusqu'à réaction acide, on obtient, par l'évaporation, des feuilles blanches et transparentes d'hippurate neutre de baryte.

L'hippurate de chaux se prépare en chauffant l'acide avec du carbonate de chaux; il cristallise, par le refroidissement, en prismes rhomboédriques, et, par l'évaporation, en larges feuilles luisantes. Le sel se dissout dans 18 parties d'eau froide et dans 6 parties d'eau bouillante; sa saveur est amère et piquante; le sel cristal-

lisé est anhydre. 0,625 d'hippurate de chaux ont fourni 0,140 de carbonate de chaux; cela donne pour 100 part. du sel

87,28	acide.
12,72	chaux.
100,00.	

L'oxide de plomb, chauffé avec de l'eau et l'acide hippurique, se dissout en partie; mais une autre partie forme une masse tenace, qui reste sur le fond du vase, se décompose et se noircit facilement, même sous l'eau. La portion dissoute est un sel basique, qui, par l'évaporation, forme à la surface du liquide une peau tenace, luisante, et qui, suffisamment concentrée, se prend en une masse blanche. On obtient le sel neutre en mêlant une solution chaude d'un sel de plomb avec un hippurate. Par le refroidissement, il se forme des cristaux feuilletés; desséchés, ils sont tendres, avec un fort éclat de nacre; dans l'air chaud, ils deviennent opaques et blancs. Le sel se dissout dans 5 à 6 parties d'eau froide.

0,830 part. d'hippurate de plomb ont perdu,

0,830 à 100°	0,120 d'eau.
0,758	0,105
1,588.	0,225.

1,042 p. de sel anhydre ont fourni 0,502 sulfate de plomb.

1,042	0,502
0,500	0,251
0,710	0,345
2,252.	1,098.

Par conséquent, le sel anhydre renferme :

64,38 d'acide ;
35,62 d'oxide.

―――――

100,00.

Les sels de cobalt et de nickel ne sont pas précipités par l'acide hippurique. Le carbonate de cobalt se dissout facilement dans l'acide hippurique ; la dissolution concentrée donne des aiguilles rosées, qui renferment de l'eau de cristallisation. Le carbonate et l'hydrate d'oxide de cuivre, sont très-solubles dans l'acide hippurique. Le sel cristallise en aiguilles bleues d'azur, réunies en forme de rayons ; à une température élevée, il perd de l'eau de cristallisation, et devient vert. Les sels de l'oxidule de manganèse, de l'oxide de mercure et de l'alumine, ne sont pas changés par les hippurates solubles.

Propriétés de la matière obtenue par la distillation de l'acide hippurique.

J'ai déjà dit que l'acide sec se fond et se décompose par la chaleur ; qu'il se forme un sublimé cristallin, et qu'il reste beaucoup d'un charbon poreux et luisant. Ce sublimé se dépose dans le col de la cornue avec une couleur d'un jaune clair et quelquefois rosée ; et si la quantité de matière employée est assez considérable, il finit par obstruer le col de la cornue.

Cette masse cristalline est aisément soluble dans l'eau chaude ; la dissolution renferme de l'ammoniaque ; bouillie avec de la chaux, filtrée et mêlée avec de l'acide muriatique, elle donne, par le refroidissement,

des feuilles cristallines blanches et éclatantes, qui se comportent absolument comme de l'acide benzoïque. A une température élevée, elles fondent comme de l'huile, et se subliment sans laisser le moindre résidu. Le sublimé présente des aiguilles et des lames d'un blanc éblouissant, nacrées et inaltérables à l'air. Mises dans la bouche, elles produisent cette sensation particulière qui distingue l'acide benzoïque. Les sels qu'elles produisent sont identiques avec les benzoates. L'observation de Fourcroy et de Vauquelin se confirme donc, sous ce rapport, qu'on peut extraire de l'acide benzoïque de l'urine des chevaux; mais il ne s'y trouve pas tout formé.

Ces chimistes ont proposé, pour donner l'odeur du benjoin à l'acide benzoïque retiré de l'urine des animaux, de le sublimer avec $\frac{1}{20}$ de résine de benjoin. Mais, à moins que cette odeur n'appartienne pas à l'acide benzoïque lui-même, il serait étonnant que l'acide benzoïque obtenu par la distillation sèche de l'acide hippurique, et sans addition de benjoin, possédât cette odeur à un degré très-prononcé. L'acide hippurique, mêlé et distillé avec quatre fois son poids de chaux vive, se transforme entièrement en une huile liquide jaunâtre, d'une odeur agréable, et qui contient de l'ammoniaque; elle ressemble beaucoup aux huiles grasses.

Si l'on traite l'acide hippurique par l'acide sulfurique, il y a production d'acide benzoïque et dégagement d'acide sulfureux. Si l'on cesse de chauffer au moment même qu'on sent les vapeurs sulfureuses, qu'on mêle la masse noire avec de l'eau, et qu'on la fasse bouillir avec de la chaux, l'acide hydrochlorique en

sépare ensuite de l'acide benzoïque ; l'acide sulfurique produit donc sur l'acide hippurique le même effet que la distillation sèche. La formation du gaz sulfureux est due au charbon séparé. Cette expérience prouve en même temps que l'acide benzoïque ne se trouve pas formé dans l'acide hippurique. En faisant bouillir l'acide hippurique avec l'acide nitrique concentré, il se développe seulement une trace d'acide nitreux, et pas du tout d'acide carbonique. L'eau en précipite une masse blanche, qui est l'acide benzoïque pur. La liqueur restante est jaune ; elle a la saveur amère, mais elle ne contient pas d'acide carbazotique.

On peut regarder l'acide hippurique comme une combinaison d'acide benzoïque avec un corps organique inconnu, ou bien encore comme un acide particulier de la décomposition duquel résulte l'acide benzoïque, comme, par exemple, l'acide oxalique et l'acide formique résultent de l'action de l'acide nitrique sur le sucre et l'amidon, ou comme l'acide pyro-tartrique (qui ressemble tellement à l'acide succinique qu'on a peine à les distinguer l'un de l'autre) et l'acide acétique prennent naissance par la distillation sèche de l'acide tartrique et du bois.

Je ne suis pas parvenu à extraire la moindre trace d'acide benzoïque de la nourriture des chevaux dont j'ai examiné l'urine ; la forme cristalline de cet acide me fait douter que la substance que M. Vogel a trouvée dans l'anthoxanthum odoratum et l'holcus odoratus soit de l'acide benzoïque.

Sur *la production de l'acide formique.*

On se rappelle la belle découverte qu'a faite M. Doebereiner de la production de l'acide formique par la distillation de l'acide tartrique avec l'acide sulfurique et le peroxide de manganèse. Depuis on a obtenu cet acide par plusieurs autres procédés. Si l'on fait un mélange d'amidon, de peroxide de manganèse et d'acide sulfurique affaibli, et qu'on le soumette à l'action de la chaleur dans une grande cornue, il se produira, à une certaine époque, une très-vive effervescence due à de l'acide carbonique, et le mélange aura acquis une odeur très-prononcée d'acide formique. En continuant la distillation, on obtiendra l'acide formique, accompagné d'un principe odorant particulier irritant fortement les yeux, mais qui se sépare par la saturation de l'acide avec les bases.

C'est Tünnermann de Fulde, qui avait obtenu l'acide formique par ce procédé; mais il l'avait pris pour un acide particulier, et c'est Wöhler qui, à la prière de Poggendorff, en a fait l'examen et a reconnu sa véritable nature. Liebig, dans le même temps, avait observé que non-seulement l'amidon, mais encore plusieurs autres substances végétales, ont la propriété de produire de l'acide formique lorsqu'on les distille avec l'acide sulfurique et le peroxide de manganèse. (*Annalen der Physik*, t. xv, p. 307.) C. G. Gmelin en a obtenu avec le sucre, le sucre de lait, l'amidon, la matière ligneuse, la racine d'althea, l'acide mucique, etc.; mais il était toujours souillé, particulièrement celui provenant de

l'amidon, d'un principe particulier, qu'on peut séparer en décomposant ses sels par l'acide sulfurique.

On obtient un acide très-pur en distillant l'alcool avec l'acide sulfurique et le peroxide de manganèse ; mais, pour empêcher la formation d'éther sulfurique, il convient d'employer l'alcool étendu ou l'eau-de-vie ordinaire ; car, si l'alcool était concentré, il se formerait, outre l'éther sulfurique, de l'éther formique qui non-seulement diminuerait la quantité d'acide formique, mais encore celui-ci donnerait avec le plomb un sel coloré difficilement cristallisable. L'acide acétique, soumis au même traitement, ne fournit point d'acide formique. La fibrine du sang en a produit, mais à la vérité de très-impur.

Annalen der Physik, t. XVI, p. 55.

SUR *l'Acide mellitique.*

Par MM. WÖHLER et J. LIEBIG.

L'UN de nous a publié des recherches sur l'acide mellitique et les sels qu'il forme, et nous nous sommes réunis pour faire de sa composition l'objet d'une analyse exacte.

D'après la manière dont se comportent les mellitates au feu, il nous paraissait très-vraisemblable que l'hydrogène ne fait pas partie des élémens de cet acide. Le mellitate d'argent, en effet, ne fournit, par la distillation sèche, aucune trace d'eau et aucun autre produit contenant de l'hydrogène. Ce sel, brûlé par de l'oxide de

cuivre, après l'avoir bien séché dans le vide, ne donne pas non plus d'eau, ou une quantité si petite (0,0015 p. c.), que cette quantité même prouve évidemment l'absence de l'hydrogène dans l'acide mellitique. Quoiqu'il ne paraisse pas probable que l'acide mellitique contient de l'azote, nous n'avons pas négligé de nous en assurer : les dernières portions du gaz obtenu par la décomposition du mellitate d'argent avec de l'oxide de cuivre ont été absorbées entièrement par la potasse caustique. 0,236 gr. de mellitate d'argent = 0,07058 d'acide, décomposés par l'oxide de cuivre, ont produit, à 0° et 28″ du barom., 66 c.c. de gaz carbonique ; ce qui donne, pour sa composition :

50,21	carbone ;
49,79	oxigène.
100,00.	

En calculant, d'après l'équivalent connu de l'acide mellitique (62,3), le nombre d'atomes de ses élémens, on a :

4	atom. de carbone......	3,05748 ;
3	d'oxigène........	3,00000.
L'atome de l'acide calculé.		= 6,05748.

Pour contrôler ce résultat, nous avons décomposé par l'oxide de cuivre le mellitate d'ammoniaque neutre ; les dernières portions du gaz obtenu renfermaient, sur 5 volumes, 4 vol. d'acide carbonique et 1 vol. d'azote, résultat qui confirme pleinement la composition de l'acide mellitique.

En comparant la composition de l'acide mellitique

avec celle de l'acide succinique, on trouve une ressemblance frappante ; la première diffère de l'autre en ce que l'acide succinique contient de l'hydrogène, corps qui manque dans l'acide mellitique ; de manière qu'en retranchant l'hydrogène de l'acide succinique, on a exactement la composition de l'acide mellitique. Il paraît, d'après cela, assez probable que cet acide provient de la décomposition de l'acide succinique, qui, comme on sait, se rencontre aussi dans des couches de bois fossile, quoique le succin manque dans celles où se trouve le mellite.

Nous avons tenté de produire l'acide mellitique en fondant et sublimant de l'acide succinique dans du chlore sec et humide, sans obtenir cependant un résultat favorable. L'acide succinique n'est nullement décomposé par le chlore. En chauffant l'acide succinique avec un excès de potasse caustique, il se décompose avec dégagement d'hydrogène ; il ne se produit pas d'acide mellitique, mais uniquement de l'acide oxalique.

Cherchant la cause de ce résultat défavorable dans la composition de l'acide succinique, nous l'avons soumis à une nouvelle analyse ; mais elle ne diffère nullement de celle que M. Berzelius a faite. Voici ces résultats : L'acide succinique employé fut purifié de la manière suivante : on fit passer par une dissolution saturée d'acide succinique un courant de chlore, jusqu'à ce que l'odeur particulière de l'acide eût disparu complètement et que la liqueur fût devenue limpide. On obtint alors par évaporation des cristaux d'acide succinique d'une blancheur parfaite, qu'on débarrassa d'acide hydrochlorique adhérent par de nouvelles cristallisations et

des lavages réitérés, tant que l'eau de lavage troublait le nitrate d'argent acide. On soumit ces cristaux à la sublimation dans un matras qu'on chauffait dans un bain d'acide sulfurique.

0,400 gr. d'acide succinique sublimé, brûlés par de l'oxide de cuivre, donnèrent 0,184 gr. d'eau.

60 part. = 0,0937 gr. d'acide décomposées de la même manière donnèrent, à 0° et 28″ bar., 75,95 c.c. d'acide carbonique : sa composition est, d'après cette analyse, en 100 p. :

44,38 carbone ;
5,00 hydrogène ;
50,62 oxigène.

100,00.

1,060 de succinate de plomb, décomposés par l'acide sulfurique, donnent 0,995 sulfate de plomb ; l'équivalent de l'acide est, d'après cette analyse, 8,333.

M. Berzelius a analysé l'acide succinique combiné à l'oxide de plomb, qui était par conséquent privé d'eau n'appartenant pas à sa composition : en admettant que l'acide succinique *sublimé* retînt $\frac{1}{2}$ proportion d'eau qu'il ne cède qu'en se combinant avec des oxides plus forts, et en l'ajoutant à son équivalent, le calcul donne, pour 100 parties d'acide succinique sublimé :

44,04 carbone ;
4,58 hydrogène ;
51,38 oxigène ;

100,00 ;

résultat qui coïncide avec l'analyse.

Le mellitate d'ammoniaque, chauffé dans un tube de verre, se décompose et donne des produits assez remarquables. Nous devons nous contenter d'en faire mention, le manque de matière ne nous ayant pas permis de faire des recherches. Il se dégage d'abord de l'eau, ensuite de l'acide hydrocyanique, et il se sublime des cristaux d'un vert brillant. Les cristaux se dissolvent difficilement dans l'eau et lui communiquent un goût amer.

NOTE *sur la préparation de l'oxide de cobalt et de nickel.*

PAR Mr J. LIEBIG.

QUOIQUE l'utilité et les précieux avantages que le nickel et le cobalt, ainsi que leurs oxides, nous présentent, soient bien reconnus, l'usage qu'on en pourrait retirer est cependant encore très-limité par la difficulté de les préparer et de les obtenir purs.

Je crois donc rendre un service aux arts en publiant un mode de préparation d'après lequel ces deux oxides peuvent être livrés à un prix très-modéré. La méthode que M. Wöhler a fait connaître pour la séparation de l'arsenic ne laisse rien à désirer au chimiste; mais les difficultés qu'on rencontre dans son application en grand sont telles que le mineur ne saurait facilement les surmonter. D'après la méthode suivante, on obtient l'oxide de cobalt exempt en même temps d'arsenic et de fer.

On réduit le minerai de cobalt, comme à l'ordinaire,

en poudre très-fine, et on torréfie avec beaucoup de soin. On en introduit ensuite *une partie*, par petites portions, dans un creuset ou dans un vase en fer, dans lequel on a préalablement fait fondre, à une douce chaleur, 3 parties de sulfate acide de potasse. On peut obtenir ce dernier à assez bas prix, dans les fabriques d'acide sulfurique ou nitrique.

Ce mélange est d'abord assez fluide, mais il s'épaissit bientôt en pâte de consistance ferme. Parvenu à ce point, on augmente le feu, que l'on maintient au même degré de chaleur, jusqu'à ce que la masse soit en fusion parfaite et qu'on n'aperçoive plus de vapeurs blanches.

On sort ensuite la masse fondue au moyen d'une cuillère en fer, on remplit de nouveau le creuset de sulfate acide de potasse, et l'on continue de cette manière jusqu'à ce que le creuset soit hors d'état de servir.

La masse fondue contient du sulfate de cobalt, du sulfate de potasse à l'état neutre, et enfin de l'arséniate d'oxide de fer et très-peu de cobalt.

On réduit la masse en poudre, et on la fait bouillir avec de l'eau dans une chaudière en fonte, aussi longtemps que la poudre est encore rude ou grenue au toucher. On sépare le petit résidu blanc ou blanc-jaunâtre en faisant déposer la solution, ou bien par la filtration : sa couleur est d'une teinte rose. On ajoute ensuite au liquide clair une solution de potasse du commerce, qui ne doit cependant pas contenir de la silice, et on en sépare le carbonate de cobalt qui se précipite, par filtration ou décantation. On lave ce précipité à plusieurs reprises, de préférence avec de l'eau chaude ; cette eau peut être employée à faire dissoudre une autre

partie de la masse fondue. Le liquide filtré, qui passe le premier, est une solution saturée de sulfate de potasse ; on l'évapore à siccité dans une chaudière de fer, et on le réduit de nouveau en sulfate acide en le faisant fondre avec moitié de son poids d'acide sulfurique ; on peut de cette manière toujours s'en reservir, à une petite perte près. La méthode indiquée se fonde sur ce que le sulfate d'oxide de cobalt n'est pas décomposé par la chaleur rouge, et sur ce que les arséniates de fer et de cobalt sont insolubles dans tout liquide neutre.

L'oxide de cobalt, obtenu de cette manière, ne contient point de nickel ; l'oxide de fer s'y trouve en quantité si petite que l'infusion de noix de galle n'indique pas sa présence ; il pourrait contenir tout au plus de l'oxide de cuivre, en cas que le minerai de cobalt en soit accompagné ; mais il est facile de l'en séparer de la manière connue.

Dans la solution de la masse fondue, l'hydrogène sulfuré produit quelquefois un précipité jaune-brunâtre ; on n'y découvre cependant aucune trace d'arsenic. Le précipité, bien séché, se fond à la chaleur, mais il ne se volatilise point ; il n'était autre chose que du sulfure d'antimoine ou de bismuth, ou plus souvent un mélange de ces deux sulfures.

J'ai trouvé avantageux d'ajouter à la masse fondue du sulfate de fer calciné au rouge et $\frac{1}{10}$ de nitre, et j'ai remarqué qu'on n'obtenait alors pour résidu que de l'arséniate de fer, et point d'arséniate de cobalt. De cette manière, on est dispensé de traiter une seconde fois le résidu contenant du cobalt.

Je crois inutile de rappeler ici que, pour parvenir à

un résultat parfait, il faut complètement chasser par la chaleur rouge l'excès d'acide du sulfate acide de potasse.

On ne pourrait point appliquer la méthode que je viens d'indiquer à la préparation de l'oxide de nickel, parce que l'on ne peut exposer son sulfate à la chaleur rouge sans le décomposer ; on l'obtient cependant parfaitement pur de la manière suivante :

On torréfie avec beaucoup de soin le minerai de nickel (*kupfer nickel* ou *kobaltspeise*) ; on le mêle à la moitié de son poids de spath-fluor, et on mêle le tout dans une chaudière de plomb avec 3 ou $3\frac{1}{2}$ part. d'acide sulfurique, et on chauffe doucement. Dès que la température du mélange a dépassé 100°, la masse s'épaissit et s'attache facilement au fond de la chaudière, ce qu'on doit éviter en remuant soigneusement ; il se dégage une grande quantité de vapeurs de fluorure d'arsenic, et on est obligé, pour éviter tout danger, d'opérer sous une cheminée à fort courant d'air.

On sort la masse dès qu'elle est sèche, on la brise en gros morceaux, et on la calcine légèrement avec beaucoup de précaution dans un fourneau à réverbère, pour chasser seulement l'excès d'acide sulfurique ; on la fait dissoudre ensuite dans de l'eau chaude, et, après en avoir séparé le sulfate de chaux, on précipite le fer de la manière connue. On peut aussi dissoudre le minerai torréfié dans de l'acide sulfurique, auquel on a ajouté $\frac{1}{5}$ de nitre, et y mêler ensuite le spath-fluor, en suivant toujours la même marche. On se procure par là l'avantage que, dans la dissolution aqueuse qu'on en

fait après la calcination, le fer est à l'état d'oxide rouge, ce qui facilite, comme on sait, sa séparation.

Si, par la préparation du nickel, on ne veut obtenir que cet alliage connu de laiton et de nickel, appelé *packfong* ou *argentan*, il suffit d'évaporer la solution de sulfate de nickel jusqu'à siccité, de décomposer par calcination, et de réduire l'oxide de nickel contenant du fer par les moyens ordinaires. La petite quantité de sulfate de chaux qui s'y trouve n'y est point nuisible. Cette méthode se fonde sur ce que l'acide sulfurique ne transforme l'arsenic qu'en acide arsénieux, et sur ce que celui-ci se décompose en présence de l'acide fluorique en fluorure d'arsenic très-volatil et en eau.

Observation *sur le Chlorure d'iode.*

Par M. Sérullas.

Le beau travail de M. Gay-Lussac sur l'iode nous offre encore aujourd'hui, après quinze ans que les chimistes y puisent, plusieurs aperçus généraux qui peuvent servir de base à des recherches intéressantes pour la science. Quelques corps, du grand nombre de ceux que nous avons connus là pour la première fois, sont susceptibles, ainsi que je l'ai déjà dit à l'occasion de mon Mémoire sur les iodates acides de potasse, d'être étudiés avec plus de développemens que l'auteur n'a pu en donner, faute de temps. L'examen nouveau que j'ai fait du chlorure d'iode m'a fourni l'observation suivante :

Le chlorure d'iode dissous dans l'eau, même très-étendu, peut être précipité de cette dissolution par l'acide sulfurique qui doit être ajouté en assez grande quantité, par intervalles, en tenant le vase refroidi dans l'eau, pour éviter une trop grande élévation de température. Le chlorure d'iode se sépare sous forme d'une matière blanchâtre caillebottée, et qui passe, en prenant de la cohésion, à la couleur jaune-orange, caractère du perchlorure.

Le chlorure d'iode, précipité de sa dissolution aqueuse par l'acide sulfurique, étant chauffé au milieu du liquide où il se trouve, se dissout, et il se précipite de nouveau par le refroidissement. Quand, au contraire, on le distille à une douce chaleur, le perchlorure se volatilise et vient se condenser dans le col de la cornue.

La question de savoir si le chlorure d'iode dans l'eau est une simple dissolution, ou si, par son contact avec ce liquide, il se transforme en acide hydrochlorique et en acide iodique, n'est pas franchement décidée. J'avais incliné, par des motifs que j'ai donnés dans le temps, à adopter cette dernière opinion; toutefois, comme l'acide iodique et l'acide hydrochlorique se décomposent mutuellement, l'autre façon de voir était plus probable; à moins, ainsi que le pensent quelques chimistes, qu'il ne s'y trouve à l'état de chlorure, lorsque la liqueur a une certaine concentration, et à l'état d'acide iodique et d'acide hydrochlorique quand elle est étendue et incolore.

La propriété que je viens de reconnaître dans l'acide sulfurique de précipiter le chlorure d'iode de sa disso-

lution dans l'eau, m'a conduit à voir si on obtiendrait une semblable précipitation d'une dissolution d'acide iodique et d'acide hydrochlorique. Effectivement, l'acide sulfurique versé dans le mélange donne lieu à la précipitation du chlorure d'iode identique avec celui qui se sépare dans le premier cas. Quand on verse l'acide sulfurique, il se dégage de l'acide hydrochlorique, et le précipité ne se forme bien que lorsqu'il n'y a plus de dégagement. Ainsi il est bien évident qu'il y a décomposition des deux acides, formation d'eau et de chlorure d'iode.

La coloration en jaune de la liqueur, aussitôt que le mélange d'acide iodique et d'acide hydrochlorique est opéré, doit faire croire que le chlorure d'iode est produit par le seul contact des deux acides, et non sous l'influence de l'acide sulfurique, qui ne fait qu'en déterminer la séparation en s'unissant à l'eau où il est en dissolution.

L'expérience suivante vient à l'appui.

On introduit, dans un flacon plein de gaz acide hydrochlorique sec, de l'acide iodique en poudre; l'action est prompte; elle se manifeste par une vive ébullition au contact de l'acide iodique; il y a développement de chaleur, et formation de chlorure d'iode, qui, d'abord liquide, se cristallise par le refroidissement sous forme de très-longues aiguilles, partie en masse au fond et partie sur les parois du vase; ce qui peut dépendre de la présence d'un excès de gaz acide hydrochlorique; il reste solide jusqu'entre 15 et 20 degrés, et il se liquéfie de 20 à 25.

L'observation consignée dans cette Note m'a paru importante en ce qu'elle démontre positivement :

1°. Qu'il y a formation de chlorure d'iode par le contact des acides iodique et hydrochlorique dissous; ce qu'on ne faisait que présumer, seulement d'après l'analogie qui existe entre les propriétés de cette dissolution et celle du chlorure d'iode, aucune expérience directe n'ayant été faite jusqu'ici à cet égard;

2°. Que la production du chlorure d'iode, dans cette circonstance, établit bien que c'est un composé à proportions définies, et que la composition qu'on lui assigne serait exacte;

3°. Que le chlorure d'iode, dissous dans l'eau, ne change pas d'état, du moins à un certain degré de concentration;

4°. Enfin, en ce que la propriété remarquable qu'a l'acide sulfurique de précipiter le chlorure d'iode de sa dissolution aqueuse ne peut manquer de recevoir quelques applications semblables pour d'autres corps, ainsi que je l'ai déjà fait pour la cristallisation de l'acide iodique.

De *l'action mutuelle de l'acide iodique et de la morphine, ou de l'acétate de cette base.*

Par M. Sérullas.

Si l'on met en contact, à la température ordinaire, de l'acide iodique dissous avec un seul grain de morphine ou d'acétate de cette base, la liqueur se colore fortement en rouge-brun, et il s'exhale une odeur très-vive d'iode. La centième partie d'un grain d'acétate de morphine suffit pour produire cet effet d'une manière encore très-sensible; l'action est très-prompte, si la

liqueur est un peu concentrée ; elle est plus lente quand elle est étendue ; mais elle n'est pas moins appréciable au bout de quelques instans, même dans sept mille parties d'eau.

La quinine, la cinchonine, la vératrine, la picrotoxine, la narcotine, la strychnine et la brucine, soumises aux mêmes épreuves, n'agissent aucunement sur l'acide iodique ; tandis que la plus petite quantité de morphine, ou de son acétate, qu'on ajoute à ces substances, devient évidente par les changemens qu'on a indiqués, c'est-à-dire, odeur et couleur caractéristiques de l'iode.

Aujourd'hui, en médecine légale, tout le monde est d'accord que les indications données par les réactifs ne sont pas suffisantes pour prononcer sur l'existence de tel ou tel corps, sauf le petit nombre de cas où ces indications résultent de composés bien caractérisés. Toutefois les réactifs sont des moyens auxiliaires plus ou moins importans, qu'on doit toujours accueillir, afin d'en tirer des lumières qui peuvent mettre sur la voie de recherches plus positives.

Je signale en conséquence l'acide iodique comme un réactif extrêmement sensible, pour décéler la présence de la morphine libre ou combinée avec les acides acétique, sulfurique, nitrique et hydrochlorique, non-seulement isolément, mais encore en mélange avec les autres alcalis végétaux ; attendu que ceux-ci n'ont pas d'action sur l'acide iodique ; ou, s'ils en ont une, elle ne ressemble aucunement à celle qu'exerce la morphine dans la même circonstance.

Pour rendre plus apparent l'iode mis en liberté dans

l'expérience, on peut commencer par triturer, avec un peu de gelée d'amidon, la petite quantité de liquide contenant la morphine ou ses sels, et on y ajoute quelques gouttes de la dissolution d'acide iodique qui développe aussitôt la couleur bleue.

Ce moyen peut servir également à reconnaître l'opium dans ses préparations; car quelques gouttes de laudanum ou d'une dissolution aqueuse d'opium, mêlées à de la colle d'amidon, puis à de la dissolution d'acide iodique, donnent aussitôt la couleur bleue.

Les iodates acides de potasse, et les composés que j'ai désignés sous les noms de *chloro-iodate* et *sulfo-iodate de potasse*, agissent, comme l'acide iodique, sur la morphine; ce qui viendrait à l'appui de l'opinion que j'ai émise relativement à la composition de ces deux derniers, puisque l'iodate neutre ne produit pas le même effet. Mais, si on ajoute une ou deux gouttes d'acide sulfurique à la dissolution d'iodate neutre de potasse mêlé à la morphine et à la gelée d'amidon, la couleur bleue se manifeste à l'instant, parce que de l'acide iodique est mis en liberté.

Que se passe-t-il dans l'action réciproque de l'acide iodique et de la morphine? Il y a évidemment de l'acide iodique décomposé, puisqu'une grande quantité d'iode est mise à nu.

Le mélange d'acide iodique et de morphine, étendu d'eau, reste coloré en rouge-brun avec un dépôt de même couleur qui, après un certain temps d'exposition à l'air, passe, ainsi que la liqueur, au jaune clair, par suite de la volatilisation de l'iode. La partie dissoute dans le liquide surnageant reparaît, par une évaporation

spontanée, avec un aspect cristallin et sous forme de poudre jaune quand elle est réunie.

Propriétés de la matière jaune. Elle est peu soluble; elle fuse sur les charbons incandescens; chauffée dans un tube, elle se décompose tout-à-coup avec une espèce d'explosion, à une température de 125 à 130 degrés. Outre les produits gazeux qui s'échappent, de l'iode et du charbon restent dans le tube avec une petite quantité de matière brune qui se dissout dans l'ammoniaque, auquel elle donne sa couleur.

Dans l'eau, elle prend, en quelques minutes, une couleur rose, qui se fonce par de l'iode mis en liberté; toutefois la couleur rose ne dépend pas de l'iode, car on peut enlever ce dernier, soit en l'agitant avec de la colle d'amidon et filtrant, soit au moyen de quelques gouttes d'ammoniaque, soit enfin avec un peu d'acétate de morphine, la liqueur reste toujours rose. Si l'on mêle d'abord l'acétate de morphine et la matière jaune dans l'eau, il n'y a aucun changement apparent; le liquide reste incolore.

L'acide sulfureux versé dessus en sépare de l'iode, qui se dissout si on ajoute un excès d'acide. La potasse, et mieux l'ammoniaque, font passer au rose très-beau cette dissolution que l'acide sulfureux rend de nouveau incolore; ce que l'on peut reproduire alternativement.

L'acide sulfurique étendu n'a pas d'action sensible sur la matière jaune; quand il est concentré, il en sépare de l'iode. La présence d'un iodure et d'un iodate explique l'action de ces deux acides.

Il est bien entendu qu'avant de soumettre la matière jaune aux expériences, elle doit être lavée jusqu'à l'en-

lèvement entier de l'acide iodique, qu'on ajoute toujours en excès sur la morphine ou son acétate, pour être sûr que l'action est bien complète.

La déflagration de la matière jaune sur les charbons incandescens, sa décomposition subite à une température peu élevée, la séparation d'iode que détermine l'acide sulfureux mis en contact avec elle, indiquent l'existence d'un iodate, mais qui serait mêlé à de l'iodure; car on ne peut guère supposer qu'il se soit formé de l'acide iodeux.

Il s'agit de savoir si c'est la morphine qui en fait la base, ou une nouvelle matière végétale qui serait résultée de l'élimination de l'un ou d'une partie de l'un des principes constituans de la morphine; dans ce cas, le principe enlevé doit être de l'hydrogène qui s'unit à l'oxigène de l'acide iodique, aucun dégagement de gaz n'ayant lieu. La morphine subirait une modification dans sa constitution chimique; car il serait difficile d'admettre que, dans la même circonstance, l'acide iodique et la morphine se décomposassent partiellement, tandis que d'autres parties s'uniraient sans altération à l'état d'iodate.

Il est donc bien probable que, par l'action de l'acide iodique, la morphine est transformée en une nouvelle substance qui se combine, et avec de l'iode et avec de l'acide iodique non décomposé, formant, dans leur réunion, le nouveau composé jaune qui, étant peu soluble, se sépare.

Il est nécessaire de se procurer, ce que je me propose de faire, des quantités un peu notables de la substance jaune résultant de l'action de l'acide iodique et de la

morphine, afin de l'examiner, et tâcher d'éclaircir la réaction qui a lieu dans ce cas, réaction qui peut être très-compliquée en raison de la nature azotée de la morphine.

Acide *iodique cristallisé; non-existence des acides iodo-sulfurique, iodo-nitrique, iodo-phosphorique.*

Par M. Sérullas.

(Lu à l'Académie royale des Sciences, le 21 décembre 1829.)

Dans le Mémoire que j'ai eu l'honneur de lire dans l'une des dernières séances de l'Académie, j'ai fait connaître, entre autres faits nouveaux, un procédé pour obtenir facilement l'acide iodique. A cette occasion, j'ai parlé de la possibilité de l'avoir cristallisé, sans entrer dans des détails sur le moyen que j'avais employé, parce que je n'étais pas entièrement éclairé à ce sujet, n'ayant fait qu'un seul essai le jour même de ma lecture.

Aujourd'hui je puis présenter cet acide iodique parfaitement cristallisé, ce à quoi on ne pensait pas pouvoir parvenir; en sorte qu'on ne l'a eu jusqu'à présent que sous forme de poudre blanche, à laquelle on le réduit par l'évaporation à siccité de sa dissolution.

Je décris succinctement les moyens que j'emploie, les uns comme faits chimiques à noter, et les autres comme procédés d'une exécution extrêmement simple, et auxquels on doit s'arrêter pour la pratique.

Premier. L'acide iodique étant d'abord obtenu par

l'action de l'acide hydrofluorique silicé sur l'iodate de soude, on le dissout dans l'eau pour y mêler une certaine quantité d'acide hydrofluorique simple ; on filtre, afin de séparer une matière blanche qui se précipite, et on abandonne le mélange dans une étuve.

Les cristaux, qui sont des lames hexagonales paraissant dériver d'un octaèdre, séparés du liquide restant, retiennent encore un peu d'acide hydrofluorique ; mais une légère chaleur le volatilise : il suffit de placer ces cristaux sur du papier et de les chauffer.

Il est bien entendu que, pour ces différentes opérations, les entonnoirs et les capsules dont on se sert doivent être recouverts d'une couche de cire pour soustraire le verre à l'action connue de l'acide hydrofluorique.

Second. Une dissolution d'acide iodique, étendue et mêlée d'acide sulfurique, abandonne, par une évaporation spontanée, dans une étuve, l'acide iodique sous forme de cristaux.

Troisième. De l'acide iodique épaissi en consistance de sirop, placé dans un lieu sec, cristallise. Pour avoir les cristaux bien distincts, il faut faire écouler la partie liquide avant la dessiccation complète.

Quatrième moyen direct. On fait une dissolution d'iodate de soude ; on la chauffe jusqu'à l'ébullition, pendant 12 à 15 minutes, avec de l'acide sulfurique en excès, au moins le double de la quantité nécessaire pour saturer la soude contenue dans l'iodate employé ; on filtre. La liqueur, suffisamment concentrée, étant abandonnée à elle-même dans une étuve de 20 à 25, présente en très-peu de temps une masse cristalline, qu'on sépare

et qu'on lave avec très-peu d'eau ; placée sur du papier joseph, on la laisse égoutter et sécher à l'étuve; pressée, elle se divise en petits cristaux brillans. L'eau mère contient l'acide sulfurique, le sulfate de soude et un peu d'acide iodique dont la séparation ne peut être complète.

L'acide iodique, ainsi obtenu, est pur; l'essai en est facile; quelques portions, chauffées dans un tube jusqu'au rouge, doivent disparaître entièrement. S'il avait retenu quelques traces d'iodate de soude, on lui ferait subir une seconde dissolution et cristallisation avec addition d'acide sulfurique.

Cette expérience, qui me paraît très-importante par elle-même, puisqu'elle nous donne la faculté de précipiter par l'acide sulfurique l'acide iodique de sa combinaison avec la soude où il se trouve si abondamment, me le semble encore davantage par l'observation suivante à laquelle elle m'a conduit.

J'ai reconnu que les substances que Davy désigne sous les noms d'*acide iodo-sulfurique, iodo-nitrique*, *iodo-phosphorique*, et qu'il a considérées comme des acides doubles à proportions définies, n'existent pas.

Ainsi, quand on verse de l'acide sulfurique ou nitrique dans une dissolution concentrée d'acide iodique, le précipité qui se forme à l'instant, étant séparé, lavé légèrement à l'eau, placé ensuite sur du papier à filtre et dans un lieu sec, abandonne entièrement l'acide sulfurique ou nitrique qu'il a pu retenir ; on change le papier, et il ne reste plus que de l'acide iodique pur. On peut donc, ainsi qu'on l'a dit, l'avoir en cristaux transparens en chauffant la dissolution d'acide iodique avec de l'acide sulfurique ou nitrique, la laissant refroi-

dir, ou bien en la faisant évaporer lentement dans une étuve si elle est étendue. L'acide nitrique, comme facile à volatiliser, doit être employé préférablement pour redissoudre l'acide iodique qu'on veut avoir en beaux cristaux.

Il paraît que, dans ce cas, les acides favorisent la cristallisation de l'acide iodique en s'unissant à l'eau, pour laquelle ils auraient plus d'affinité que l'acide iodique.

On s'est assuré de l'absence absolue d'acide sulfurique ou nitrique dans cet acide iodique en le saturant par la potasse, desséchant et chauffant au rouge dans un tube. Le résidu, soumis à l'action de l'acide nitrique pour expulser l'iode, puis dissous, n'a pas montré la moindre trace d'acide sulfurique par les sels barytiques.

Pour l'acide nitrique, l'acide iodique a été aussi saturé par la potasse, puis desséché; et sur cette matière, placée dans un tube avec de la limaille de cuivre, on a versé de l'acide sulfurique; l'action de la chaleur n'a donné lieu à aucune vapeur rutilante d'acide nitreux, et n'y a développé aucunement l'odeur caractéristique de cet acide; tandis que la plus petite quantité de nitrate de potasse ajoutée présente ces phénomènes de la manière la plus marquée.

L'acide iodique cristallisé est très-soluble dans l'eau; il l'est extrêmement peu dans l'alcool, qui au contraire le précipite de sa dissolution aqueuse; exposé à l'air, il n'a pas éprouvé d'altération notable après plusieurs jours, et je n'ai pas reconnu, dans cet état cristallin, qu'il attirât sensiblement l'humidité de l'air; il a une odeur particulière à travers laquelle on ne peut méconnaître celle de l'iode, et cette odeur n'est bien manifeste

que lorsqu'on ouvre les flacons où il est resté enfermé. Je n'ai pas vu qu'il attaquât l'or, comme on l'a dit.

Quand on se reporte au Mémoire de Davy (*Annales de Chimie*, t. XCVI, p. 289), on voit qu'il n'a opéré que sur quelques grains, ce qui indique qu'il avait bien peu de la substance à sa disposition, et qu'il a pu facilement être induit en erreur dans ses expériences, que personne n'a tenté de vérifier. La difficulté, jusqu'ici, d'obtenir l'acide iodique en est probablement la cause; j'aurai donc la satisfaction d'avoir levé l'obstacle, et mis abondamment l'acide iodique entre les mains des chimistes, qui pourront désormais se livrer, à ce sujet, à des recherches, et l'utiliser peut-être comme acide puissant.

Sur *l'Acide nitrique fumant.*

Par M. Mitcherlich.

M. Mitcherlich a publié, dans les *Annalen der Phys. und. Chem.*, t. XV, p. 618, une notice sur l'acide nitrique fumant.

Pendant que la température du laboratoire était à —10°, il fit chauffer très-doucement, dans une cornue placée sur un bain de sable, 10—20 livres d'acide nitrique fumant; à la cornue on avait adapté un tube très-long, entouré d'un mélange de chlorure de calcium et de neige, et réuni avec un récipient et un tube pneumatique. De ce dernier tube, il ne se dégageait point de corps gazeux lorsqu'on chauffait l'acide nitrique fumant; dans le récipient, il s'était condensé un liquide

qui formait deux couches ; ces couches se rétablissaient constamment si on les avait mélangées par l'agitation, à peu près comme cela arrive pour l'huile et l'eau. Le liquide plus léger, séparé du plus lourd, commence à bouillir à 28°, et conserve ce point d'ébullition jusqu'à ce que la dernière portion en soit volatilisée : son poids spécifique est de 1,455 ; il se décompose au contact de l'eau en acide nitrique et en oxide d'azote ; en un mot, il présente toutes les propriétés de la combinaison de l'acide nitreux avec l'acide nitrique, découverte par M. Dulong. Au contraire, le liquide lourd étant chauffé, son point d'ébullition s'éleva continuellement de 28° jusqu'à plus de 126°, à fur et à mesure que la quantité distillée augmenta.

Ce liquide est coloré en rouge intense comme l'acide nitrique fumant ordinaire ; il devient incolore lorsqu'on pousse la distillation jusqu'à ce que la moitié à peu près soit volatilisée. Le produit est formé de moitié du liquide léger et de moitié du lourd. Le liquide lourd a un poids spécifique de 1,539. L'acide nitrique fumant ordinaire se comporte de la même manière.

Il résulte de ces expériences, que l'acide nitrique fumant est une dissolution d'acide hypo-nitrique dans l'acide nitrique, qui pourtant n'en peut dissoudre qu'une certaine quantité, à peu près la moitié de son poids ; de sorte qu'en distillant l'acide nitrique fumant ordinaire, on obtient un liquide lourd (c'est-à-dire, une dissolution saturée d'acide nitreux dans l'acide nitrique), et un liquide plus léger, savoir, l'acide hypo-nitrique.

Sur *la décomposition de l'eau.*

Par Mr C. Despretz.

On sait depuis long-temps que le fer décompose l'eau à la température rouge avec dégagement d'hydrogène, et qu'un courant de ce dernier gaz enlève en entier l'oxigène à l'oxide formé. M. Gay-Lussac a montré que la décomposition et la recomposition de l'eau ont lieu à la même température. Il résulte de mes expériences que le zinc, le nickel, le cobalt, l'étain se comportent comme le fer.

L'oxide de manganèse n'est pas complètement réduit par l'hydrogène. Du peroxide pur de ce métal, exposé à un courant de ce gaz sec et à la chaleur la plus élevée d'une bonne forge, a laissé du protoxide fondu, ayant une très-belle couleur verte.

Sur *la décomposition de l'acide carbonique.*

Par le même.

L'acide carbonique présente le même phénomène que l'eau; il est ramené à l'état d'oxide de carbone par le fer, le zinc et l'étain, et les oxides de ces trois métaux sont réduits par le second gaz. N'ayant pas à ma disposition, pour le moment, une quantité suffisante de nickel et de cobalt, je n'ai pu soumettre ces métaux à des essais analogues.

Le gaz oxide de carbone avait été préparé avec un mélange d'oxalate de potasse et d'acide sulfurique, et dépouillé par une dissolution alcaline des acides qu'il aurait pu entraîner.

Lorsque je rendis compte de ces expériences, l'année dernière, à la Société philomatique, M. Dulong me dit qu'il avait constaté depuis long-temps, à l'école d'Alfort, la décomposition de l'acide carbonique par le zinc et la réduction de l'oxide de ce métal par le gaz oxide de car-

bone. L'accord du résultat trouvé par ce savant académicien avec un des miens est une présomption favorable à mes expériences.

Sur *l'Acide acétique cristallisable.*

Par le même.

On fait un secret du procédé à l'aide duquel on prépare l'acide acétique cristallisable. Après plusieurs essais, j'en ai obtenu de très-beau, en chauffant un mélange à proportions atomiques d'acétate de plomb fondu et desséché, et d'acide sulfurique bouilli (203^{g},4 du premier et 61^{g},4 du second). Je dis que le procédé est tenu secret, puisque tous les fabricans de produits chimiques, que j'ai consultés, m'ont répondu qu'ils tiraient leur acide d'une fabrique qui ne fait pas connaître son procédé.

Les acétates anhydres doivent nécessairement fournir le même résultat que l'acétate de plomb.

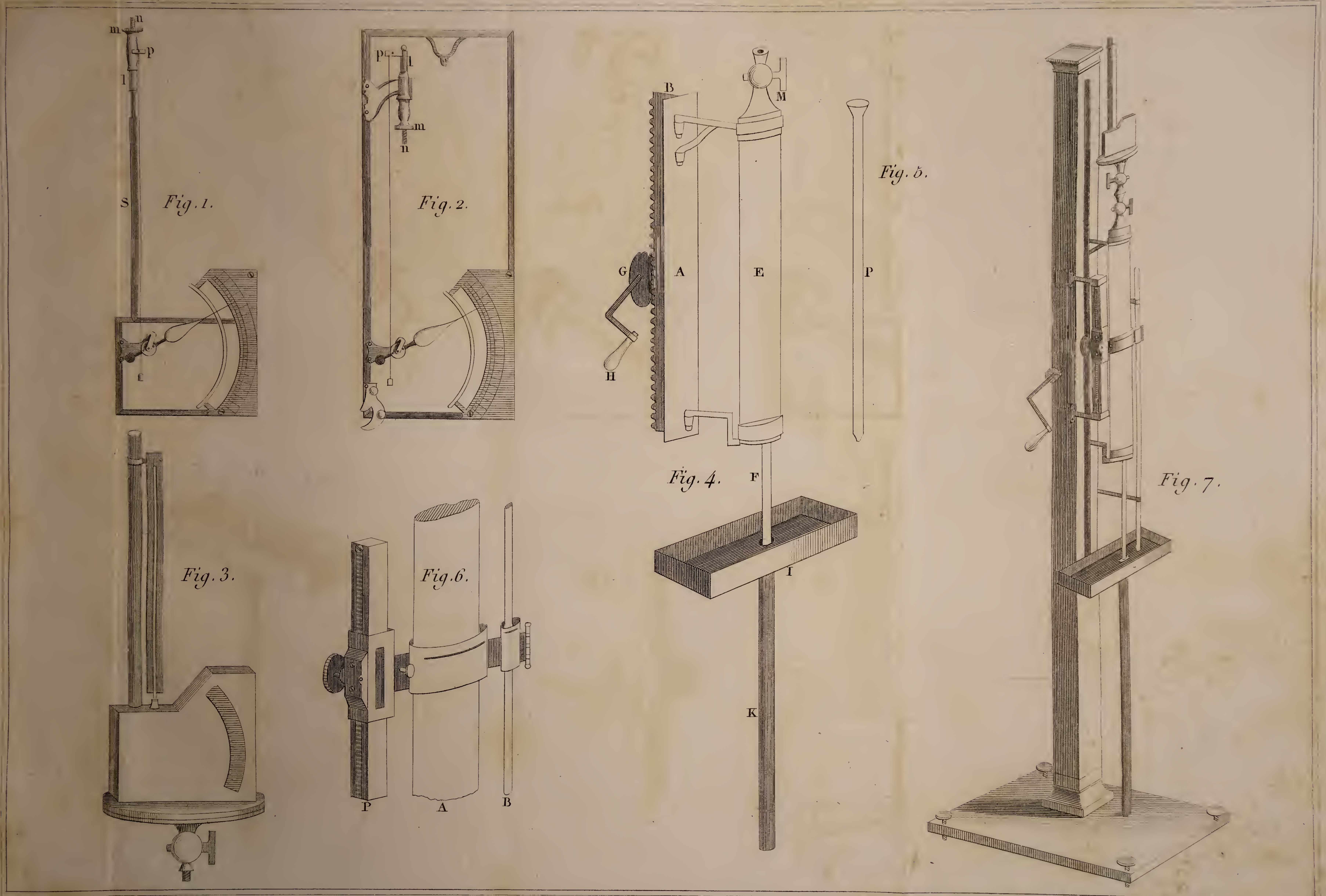
Sur *le Sulfate de zinc.*

Par le même.

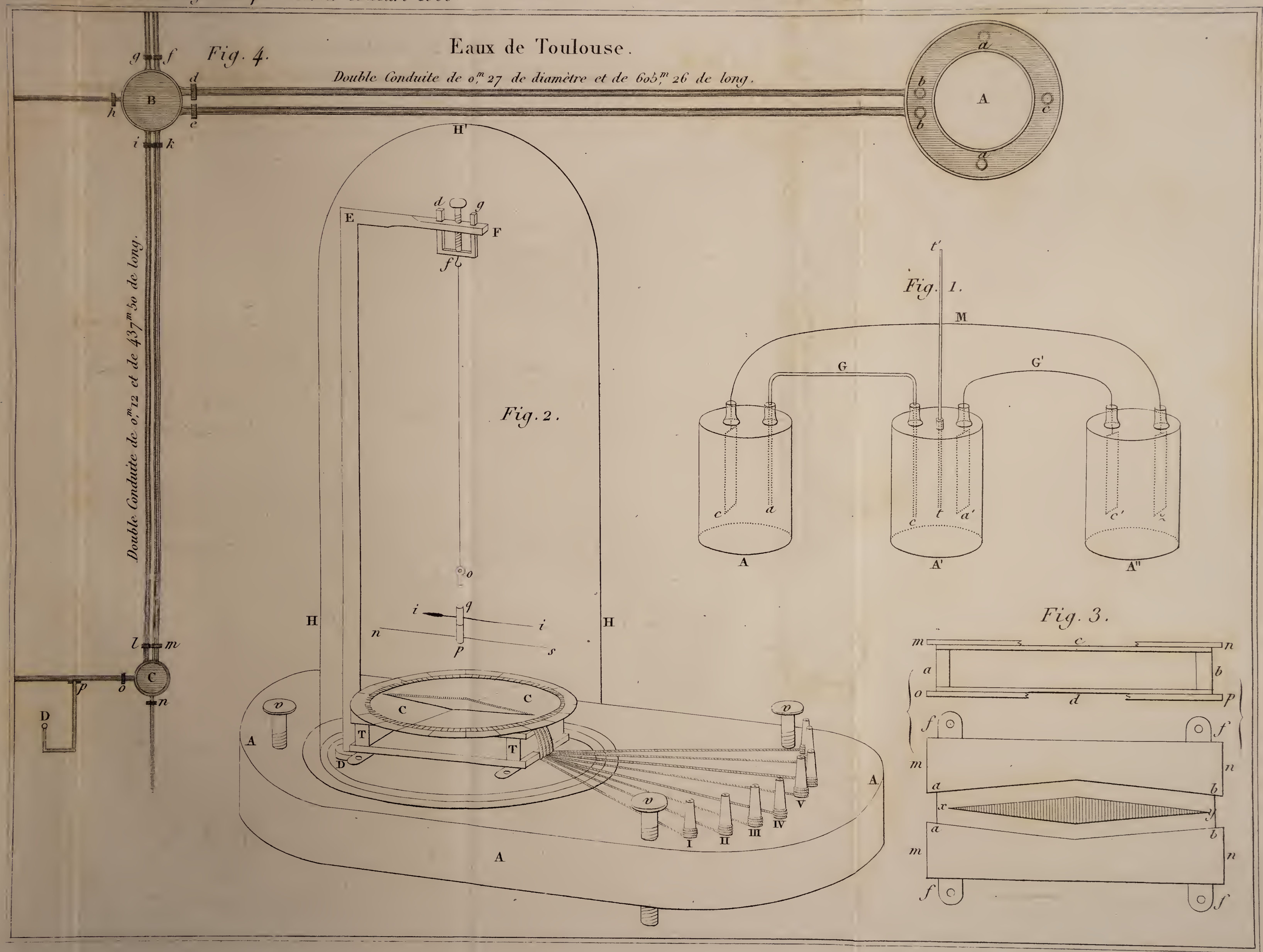
Tous les chimistes connaissent la difficulté de préparer le sulfure de zinc directement, ou par un mélange d'oxide et de soufre. J'ai obtenu, par le second procédé, un produit tellement identique avec la blende, que des minéralogistes exercés n'ont pu distinguer ces deux combinaisons l'une de l'autre.

Je publie cette Note, non pour montrer la possibilité de former par l'art le sulfure de zinc, puisque M. Berthier a préparé récemment cette combinaison parfaitement pure, en chauffant le sulfate dans un creuset brasqué, mais pour citer un nouvel exemple d'identité entre un produit naturel et un produit artificiel.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	755,80	— 8,7	73	754,28	— 6,2	66	753,22	— 7,5	73	752,40	— 9,2	71	— 6,2	—10,0	Neige.	O.
2	751,02	—13,5	74	750,75	—12,5	69	750,77	—11,8	67	751,67	—13,8	68	—11,8	—14,9	Légers nuages.	E.
3	751,27	—13,7	70	750,60	—11,0	69	750,47	— 9,2	64	751,08	—11,0	70	— 9,2	—15,0	Vapeurs.	E. N. E.
4	750,90	—13,3	75	750 46	—10,3	70	749,20	— 8,5	65	749,82	—11,1	70	— 8,5	—14,3	Beau.	N. fort.
5	750,24	—11,7	72	750,00	— 8,7	67	749,10	— 8,0	67	750,06	—12,0	76	— 8,0	—13,5	Couvert.	O.
6	747,58	—13,5	80	747,00	— 7,5	70	747,05	— 8,3	68	749,52	—12,3	83	— 7,5	—15,6	Nuageux.	N. O.
7	751,03	— 8,2	82	750,70	— 5,7	85	750,23	— 3,2	86	750,23	— 0,1	88	+ 2,1	—10,2	Couvert	S. fort.
8	751,14	+ 6,8	90	751,50	—10,3	89	752,66	+ 9,5	90	755,02	+ 5,0	90	+10,3	+ 5,0	Très-nuageux.	S. O. fort.
9	751,72	+ 7,0	90	750,46	+10,2	86	750,38	+10,5	88	752,98	+ 4 2	90	+10,5	+ 3,2	Couvert.	S. très-fort.
10	755,63	+ 2,0	90	756,48	+ 5,5	85	756,40	+ 6,9	78	759 58	+ 3,0	85	+ 6,9	+ 1,5	Nuageux.	O.
11	764,18	— 0,7	90	764,85	+ 0,5	88	764,75	+ 0,7	88	765,58	— 1,4	90	+ 0,7	— 2,0	Brouillard épais.	N. O.
12	765,42	— 1,8	90	764,84	+ 0,0	88	76[illegible],86	+ 0,5	86	764,24	— 1,2	88	+ 0,5	— 2,0	Couvert.	E. S. E.
13	763,23	— 2,7	90	762,53	+ 2,1	86	761,02	+ 3,7	76	760,18	+ 0,0	82	+ 3,7	— 4,0	Vaporeux.	O.
14	759,92	— 0,8	88	759,70	+ 2,5	86	759,44	+ 4,0	81	760,32	+ 0,5	90	+ 4,0	— 2,5	Légèrement couvert.	N.
15	762,76	+ 0,2	87	763,00	+ 3,0	84	762,60	+ 4,3	80	764,17	— 0,5	85	+ 4,2	— 1,2	Nuageux.	N. E.
16	764,90	— 0,0	90	764,50	+ 1,3	84	763,36	+ 3,8	72	762,80	— 0,3	82	+ 3,8	— 1,3	Couvert.	E.
17	756,75	— 0,2	84	754,65	+ 2,7	79	752,77	+ 4,9	70	752,38	— 2,0	89	+ 4,9	— 2,2	Beau.	N.
18	750,10	+ 0,5	90	750 50	+ 3,0	88	750,53	+ 4,8	86	752,45	+ 0,5	86	+ 4,8	— 2,0	Couvert, brouillard.	O.
19	754,73	+ 2,5	80	754,87	+ 4,7	59	754,46	+ 5,7	55	754,22	+ 2,5	68	+ 5,7	+ 0,7	A demi-couvert.	O.
20	754,54	+ 2,3	80	754,40	+ 3,8	53	753,82	+ 3,8	50	754,16	— 1,8	66	+ 3,8	— 1,8	Nuageux.	N. E.
21	752,58	— 1,0	82	751,74	+ 2,5	65	750,43	+ 4,2	58	750,32	+ 2,7	80	+ 4,2	— 4,0	Beau.	S.
22	752,04	+ 4,3	85	754,43	+ 7,8	65	754,60	+ 6,3	76	754,80	+ 6,8	90	+ 7,8	+ 3,5	Couvert.	O.
23	755,80	+ 8,2	88	756,50	+11,2	84	756,78	+10,2	86	758 72	+ 9,1	88	+11,2	+ 6,9	Couvert.	S. O. fort.
24	761,13	+10,3	89	761,77	+13,5	84	762,12	+14,0	80	764,00	+10,0	88	+14,0	+ 8,3	Couvert.	O.
25	765,13	+10,2	86	764.50	+13,5	85	763,66	+14,2	76	763,27	+ 7,7	88	+15,2	+ 6,5	Petits nuages.	S.
26	763,35	+ 9,3	88	763,62	+12,8	80	763,66	+11,5	86	763,27	+11,9	88	+12,8	+ 6,0	Couvert.	O. S. O.
27	763,26	+12,7	78	763,20	+16,2	74	762,10	+17,4	70	761,15	+10 5	85	+17,5	+10,0	Couvert.	S. O.
28	761,45	+10,8	84	762,50	+13,3	79	763,07	+12,5	79	764,47	+ 8,0	85	+13,3	— 7,3	Quelq. petit. éclairc.	O.
1	751,63	— 1,7	80	751,22	— 5,7	76	750,95	— 2,0	75	752,24	— 5,7	79	— 1,1	— 8,4	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	759,65	— 0,1	87	759,38	+ 2,4	79	758,61	+ 3,6	74	759 05	— 0,4	83	+ 3,6	— 1,6	Moyenn. du 11 au 20	Cour, 0,240
3	759,34	+ 8,1	85	759,79	+11,3	77	759,55	+11,3	76	760,00	+ 8,3	86	+12,0	+ 5,6	Moyenn. du 21 au 28.	Terrasse, 0,240
	756,70	+ 1,7	83	756,58	+ 2,1	77	756,16	+ 3,8	75	756,52	+ 0,2	82	+ 4,3	— 2,0	Moyennes du mois,	+ 1,2.



Gravé par Durau.


Eaux de Toulouse.
Double Conduite de 0,m 27 de diamètre et de 605,m 26 de long.
Fig. 4.
Double Conduite de 0,m 12 et de 437m 50 de long.
Fig. 1.
Fig. 2.
Fig. 3.
Gravé par Durau.

Mémoire *sur l'action du chlore sur l'hydrogène bicarboné.*

Par M. Morin, pharmacien à Genève.

(Lu à la Société de Physique et d'Histoire naturelle, le 19 février 1829.)

L'hydrogène bicarboné peut être obtenu libre ou combiné.

Libre, il se présente à l'état gazeux liquide ou solide.

Ses combinaisons avec d'autres corps sont très-variées. Uni à l'eau, il forme deux composés que les travaux de M. de Saussure ont rangés parmi ceux dont les propriétés sont le mieux connues.

L'un d'eux résulte de la combinaison de volumes égaux d'hydrogène bicarboné et de vapeur d'eau, ou de

2 atomes d'hydrogène bicarboné,
et 1 atome d'eau.

Il est connu sous le nom d'*alcool.*

L'autre est formé par environ 2 volumes d'hydrogène bicarboné et 1 volume de vapeur d'eau; ce qui correspond à

4 atomes d'hydrogène bicarboné;
1 atome d'eau.

On le nomme *éther.*

On peut considérer le dernier de ces corps comme un proto-hydrate, et le premier comme un deuto-hydrate d'hydrogène bicarboné.

Les chimistes hollandais, en étudiant les propriétés du gaz oléfiant ou hydrogène bicarboné, avaient remarqué qu'il résultait de l'action du chlore sur ce gaz une matière huileuse particulière. Depuis lors MM. Robiquet et Colin ont fait de nouvelles recherches sur cette matière. Ils ont reconnu qu'elle se formait abondamment lorsqu'on mêlait des volumes égaux des deux gaz, et que ceux-ci disparaissaient entièrement. Ils en ont conclu que la matière huileuse était une combinaison de volumes égaux de chlore et d'hydrogène bicarboné.

Mais l'analyse qu'ils en ont faite ne correspondait pas à cette composition. Cependant, comme ils paraissaient attacher eux-mêmes peu d'importance à cette partie de leur travail, la substance qu'ils avaient étudiée a été désignée dès-lors sous le nom d'*hydrocarbure de chlore*.

L'union de l'eau avec les autres corps en altère peu les propriétés primitives. On le remarque avec la plupart des hydrates. C'est sans doute cette analogie qui avait conduit Berthollet à regarder comme identiques l'hydrocarbure de chlore, et les matières d'apparence huileuse qu'on obtient en faisant passer un courant de chlore dans de l'alcool et de l'éther. Mais cette opinion n'était soutenue par aucune expérience. Elle fut combattue par MM. Colin et Robiquet.

Il est résulté des recherches postérieures de M. Despretz sur les produits de l'action du chlore, sur l'alcool et l'éther, qu'on obtient avec ces deux corps deux liquides huileux différens. Celui fourni par l'alcool provient de la combinaison d'un volume de chlore et de deux volumes d'hydrogène bicarboné.

Frappé de cette divergence d'opinions, je me trouvai

forcé, pour acquérir des notions plus précises sur les combinaisons du chlore avec l'hydrogène bicarboné gazeux et hydraté, d'entreprendre quelques recherches dont je vais présenter les principaux résultats.

Action du chlore sur l'hydrogène bicarboné gazeux.

Je n'ai rien à ajouter à la description de l'opération par laquelle on obtient l'hydrocarbure de chlore ; elle est parfaite.

Je procédai à l'analyse par le même moyen dont MM. Robiquet et Colin avaient fait usage. L'appareil consistait en un tube de porcelaine : à l'une de ses extrémités était un petit matras contenant l'hydrocarbure de chlore ; à l'autre, un tube de dégagement plongeant dans la cuve à mercure.

Après avoir chauffé le tube au rouge faible, je vaporisai lentement l'hydrocarbure et recueillis les gaz : du charbon s'était déposé dans le tube.

Pour 3g,7 de matière huileuse, j'ai obtenu $1^{lit},925$ de gaz, composé à peu de chose près de

2 volumes de gaz acide hydrochlorique ;
1 volume d'un gaz hydrogène carboné particulier.

La composition de ce gaz se trouva être identique depuis le début de l'opération jusque tout près de la fin. Un volume contenait au commencement

2 vol. d'hydrogène ;
$0^{vol.},60$ de vapeur de carbone.

Lorsque je vaporisai les dernières parties de l'hydrocarbure, un volume de ce gaz fut trouvé contenir à très-peu près

2 vol. d'hydrogène ;
0$^{vol.}$,50 de vapeur de carbone (1).

---

(1) Voici l'analyse des gaz hydrogènes carbonés obtenus pendant cette opération :

Gaz obtenu pendant la première partie de l'opération . . . . = 20 vol.
Oxigène . . . . = 107
Après la combustion dans l'eudiomètre, j'ai eu un premier résidu de . . . . = 87
Traité par la potasse caustique, il a laissé un second résidu de . . . . = 75

d'où résulte :

Oxigène total employé. . . . . = 32 vol., savoir,
Oxigène pour former l'acide carbonique = 12 vol. = 12 vol. vapeur de carbone ;
Oxigène pour la formation de l'eau. . = 20 vol. = 40 vol. hydrogène.

20 vol. du gaz analysé. . . = { 40 vol. d'hydrogène ; 12 vol. vapeur de carbone.
1 vol. . . . . = { 2 vol. d'hydrogène ; 0$^{vol.}$,60 vap. de carbone.

Seconde expérience.

Gaz de la fin de l'opération. . . . . = 24 vol.
Oxigène. . . . . = 70
1er résidu après la combustion. . . . . = 44
2e résidu après l'absorption par la potasse. = 32

d'où résulte :

Oxigène total employé. . . . . = 38 vol.
Oxig. pour l'acide carbonique. = 12 vol. = 12 vol. vapeur de carbone ;

Ce changement est d'accord avec la propriété bien connue de l'hydrogène bicarboné gazeux, d'abandonner d'autant plus de carbone qu'on le chauffe plus long-temps et plus fortement.

On conçoit donc que la composition de ce gaz pourra varier suivant le degré de chaleur auquel il aura été exposé.

Comparons ces résultats avec l'hypothèse admise sur l'hydrocarbure de chlore.

D'après cette hypothèse, $3^{g},7$ d'hydrocarbure devraient fournir un quart d'acide hydrochlorique de plus, et un tiers d'hydrogène carboné de moins que les mêmes gaz obtenus par l'analyse ; dans la supposition où 1 vol. d'hydrogène carboné contiendrait 2 volumes d'hydrogène (1).

Oxigène pour l'eau......... = 26 vol. = 52 vol. hydrogène.

24 vol. du gaz analysé. = { 52 vol. hydrogène ; 12 vol. vapeur de carbone.

1 vol................. = { $2^{vol.},16$ hydrogène ; $0^{vol.},50$ vapeur de carbone.

(1) D'après l'hypothèse admise,

$3^{gram.},7$ d'hydrocarbure. = { $2^{gram.},605$ de chlore, 1,095 d'hydrogène bicarboné,

ou $0^{lit.},83$ de chacun de ces gaz ;

or $0^{lit.},83$ de chlore = $1^{lit.},660$ d'acide hydrochlorique.

D'autre part,

Comme on le voit, les résultats que j'ai obtenus ne peuvent se concilier avec l'hypothèse admise jusqu'à présent, que le volume de chlore absorbé par l'hydrogène bicarboné se trouve tout entier dans l'hydrocarbure. Une partie notable de chlore disparaît dans la combinaison. Je me suis occupé de la rechercher.

Lorsqu'on opère la combinaison de chlore et d'hydrogène bicarboné sur l'eau, celle-ci ne tarde pas à devenir fortement acide, quoique l'hydrogène carboné ait été lavé dans une dissolution de potasse caustique, et que le chlore ait passé au travers d'une colonne de chlorure de chaux, pour priver l'un et l'autre de ces gaz des acides qu'ils auraient pu emporter.

Cette eau acide, saturée avec du bicarbonate de potasse, fournit, par l'évaporation à siccité, et par la fusion ignée, une quantité de chlorure de potassium, dont le chlore représente la moitié de celui absorbé pendant l'opération (1).

$1^{gram.},095$ d'hydrog. bicarboné, ou $0^{lit.},83 = 0^{gram.},056$ d'hydrogène.
$0^{lit.},83$ de chlore exigent, pour devenir acide hydrochlorique.......... = 0,028 d'hydrogène.

Reste..... 0,028,

et $0^{gram.},028$ d'hydrogène $= \dfrac{0^{lit.},83}{2} = 0^{lit.},415$ d'hydr. bicarboné.

(1) Il arrive fréquemment que, lorsque le dégagement d'hydrogène bicarboné devient un peu fort, ce gaz entraîne de l'acide sulfureux au travers de la lessive de potasse. Dans tous les cas, le gaz qu'on obtient est très-odorant.

Voici les détails d'une expérience faite dans les circonstances les plus défavorables :

Cette manière d'agir du chlore sur l'hydrogène bicarboné une fois reconnue, la théorie de ce qui se passe devient facile à établir.

En effet, supposons un mélange de quatre volumes ou atomes de chacun des gaz :

4 atomes d'hydrogène bicarboné résultent de la combinaison de

4 atomes de vapeur de carbone,
et 8 atomes d'hydrogène.

Un des atomes cède des principes constituans au chlore, savoir :

22,6 gram. matière huileuse obtenue... = 12,7 gram. de chlore.

Le liquide acide, saturé par le bicarbonate de potasse et évaporé à siccité, a fourni une matière qui pesait, fondue.......... 102,80 gram.

Par le muriate de baryte, j'ai obtenu de la dissolution de cette matière un précipité composé de

16 carbonate de baryte = 11,233 gram. carbonate de potasse fondu ;
47,2 sulfate de baryte = 35,32 sulfate de potasse.
Le sulfate provient d'acide sulfureux converti en acide sulfurique par le chlore et aux dépens de l'eau.
Le chlorure de potassium correspondant = 29,8 gram.

Total à déduire... = 76,35.

Reste..... 26,45.

20,45 gram. chlorure de potassium...... = 12,6 gram. de chlore.

2 atomes d'hydrogène s'unissent avec 2 de chlore, pour en former 2 d'acide hydrochlorique ;

1 atome de vapeur de carbone produit, avec 2 atomes de chlore, 1 atome de protochlorure de carbone.

Les 3 atomes restans de l'hydrogène bicarboné se combinent avec le protochlorure de carbone pour produire la matière huileuse.

Le poids de l'atome de cette matière résultera donc de l'addition de

3 atomes d'hydrogène bicarboné,
et 1 atome de protochlorure de carbone,

c'est-à-dire 785,8368.

Il se sera formé en même temps 2 at. d'acide hydrochlorique, ce qui fait en poids 455,1296.

Le poids de ces deux corps représente celui de 4 at. de chlore et 4 at. d'hydrogène bicarboné.

Les quantités que j'ai obtenues correspondent complètement à ces nombres (1).

---

(1) 4 at. de chlore.....$=221,325 \times 4 = 885,3000$;
4 at. d'hydr. bicarb. $= 88,9166 \times 4 = 355,6664$.

1240,9664.

Ils donnent :

1 at. de matière huileuse résultant de
3 at. hydr. bicarb. 266,7498
1 at. protochlorure de carbone........
{2 at. chlore 442,650 / 1 at. carb. 76,437} $= 519,087$
} $= 785,8368$.

2 at. d'acide hydrochlorique......... $= 455,1296$.

1240,9664.

Comparons la composition de la matière huileuse avec les résultats de l'analyse.

Nous avons vu qu'il se produisait de l'acide hydrochlorique, un gaz hydrogène carboné et du charbon ; or,

3 at. d'hydrogène bicarboné résultent de la combinaison de

3 at. de carbone,
6 at. d'hydrogène.

1 at. de protochlorure de carbone résulte de

1 at. de carbone,
2 at. de chlore.

Le chlore décompose 1 atome d'hydrogène bicarboné, s'empare de 2 at. d'hydrogène et en forme 2 d'acide hydrochlorique. Chacun de ces gaz abandonne 1 at. de carbone.

2 at. de carbone se déposent donc dans le tube ; les 2 at. restans d'hydrogène bicarboné deviennent libres.

C'est là le premier résultat de la décomposition de la matière huileuse (1).

---

(1) 1 at. de matière huileuse.......... = 785,8368.

Il résulte de sa décomposition

2 at. carbone fixé, savoir,

1 at. provenant du protochlorure de carbone............... = 76,437
1 at. provenant d'un at. d'hydrogène bicarboné décomposé par 2 at. de chlore............... = 76,437
(ensemble) = 152,874.

2 at. gaz acide hydrochlorique............ 455,1296.

2 at. gaz hydrogène bicarboné............ 177,8332.

785,8368.

L'hydrogène bicarboné se trouve à son tour exposé à l'action de la chaleur, et abandonne des quantités de carbone qui peuvent varier suivant les degrés de température, tandis que l'hydrogène doit conserver ou perdre, par la même influence, l'état de condensation qu'il avait dans l'hydrogène bicarboné.

Dans tous les cas, le gaz qu'on obtiendra devra contenir une quantité d'hydrogène qui représente 2 at. d'hydrogène bicarboné.

D'après ces données, les volumes de gaz seront :

Pour 2 at. d'acide hydrochlorique...	4 vol.
Pour 2 at. d'hydrogène bicarboné...	2 vol. (1)

Dans l'expérience que j'ai citée, l'hydrogène du gaz obtenu était dans le même état de condensation que dans le gaz oléifiant : 2 volumes représentaient donc 2 vol. de ce dernier gaz.

Or, d'après le calcul, $3^{g},7$ de matière huileuse, soumis à l'analyse, devaient donner :

	Calculé.	Obtenu.	Différence.
Gaz acide hydrochlorique.	$1^{\text{litre}},321$	$1^{\text{lit.}},255$	$0^{\text{lit.}},066$.
Gaz hydrogène carboné...	$0^{\text{litre}},660$	$0^{\text{lit.}},670$	$0^{\text{lit.}},010$.

(1) Par la décomposition, 1 atome de matière huileuse produit :

$$\frac{455{,}1296 \text{ poids de 2 at. d'acide hydrochlorique.}}{1^{\text{gram.}},6205 \text{ poids d'un litre de gaz.}} = 279 \text{ vol. soit } 2.$$

$$\frac{177{,}8332 \text{ poids de 2 at. d'hydrogène bicarboné.}}{1^{\text{gram.}},2752 \text{ d'un litre de ce gaz.}} = 139^{\text{vol.}},5 \text{ soit } 1.$$

Ces différences, qui s'élèvent

Pour l'acide hydrochlorique à $5\,\frac{0}{0}$,
Pour l'hydrogène carboné à $1\,\frac{1}{2}\,\frac{0}{0}$,

sont dans les limites de précision qu'exige une expérience de ce genre.

Il est à remarquer que, dans l'analyse de MM. Robiquet et Colin, les volumes des deux gaz obtenus étaient aussi dans le même rapport, et qu'en supposant que le gaz hydrogène carboné qu'ils ont recueilli contînt les mêmes proportions d'hydrogène et de carbone, la quantité d'oxigène employée à son analyse était trop petite pour en opérer la combustion complète.

Il paraît donc évident que l'hydrocarbure de chlore ne résulte point de la combinaison

de 1 atome de chlore
et de 1 atome d'hydrogène bicarboné,

mais bien de celle

de 1 atome de protochlorure de carbone
et de 3 atomes d'hydrogène bicarboné.

Action du Chlore sur l'Alcool.

L'appareil dont je me suis servi consistait en un matras pour le dégagement du chlore et quatre éprouvettes: la première contenant du chlorure de chaux; la seconde, de l'alcool; la troisième, de l'eau; la quatrième, une dissolution de chlorure de chaux. L'eau était destinée à absorber l'acide muriatique produit. La dissolution de chlorure de chaux avait pour but de saturer l'acide carbonique qui pourrait se dégager.

En faisant passer un courant de chlore très-lent au travers d'alcool pur, ce gaz disparaît d'abord entièrement, et il se dépose, au bas de l'éprouvette, un liquide d'aspect huileux et verdâtre. Peu à peu l'absorption de chlore diminue; elle ne cesse entièrement qu'après plusieurs jours, et lorsque les bulles, en traversant le liquide, augmentent de volume.

A cette époque, deux liquides occupent l'éprouvette où a eu lieu la réaction. Le tiers inférieur environ consiste en matière huileuse, tandis qu'un liquide fumant et très-acide se trouve à la partie supérieure. Tous deux peuvent être colorés en vert par un petit excès de chlore.

L'augmentation en poids des éprouvettes contenant l'alcool et l'eau, indique la quantité de chlore absorbée.

En saturant par le bicarbonate de potasse les liquides acides, évaporant à siccité et fondant, le muriate de potasse obtenu indique l'acide hydrochlorique produit.

En séparant les deux liquides qui résultent de l'action du chlore sur l'alcool, et en mêlant le plus léger avec de l'eau, il s'en précipite une matière huileuse en tout semblable au liquide le plus pesant; une partie cependant demeure en dissolution dans l'eau et varie suivant la quantité d'acide hydrochlorique qui lui a servi de dissolvant. Pour l'estimer approximativement, j'ai pris le poids des deux liquides de l'éprouvette. Par l'eau, j'ai séparé du supérieur une certaine quantité de matière huileuse; par le bicarbonate, j'ai saturé l'acide. Son poids et celui de l'eau avec laquelle il était mêlé dans l'éprouvette, ont été indiqués par celui du muriate de potasse obtenu.

Après m'être assuré que la matière huileuse ne se dis-

solvait pas d'une manière bien notable dans l'eau seule, même en grande quantité, j'ai fait un mélange de cette matière, d'acide gazeux et d'eau, dans les mêmes proportions que celles de l'éprouvette. Par l'addition d'eau, il s'est dissout un poids de matière huileuse peu inférieur à la proportion nécessaire pour compléter une quantité égale à celle que l'hydrogène bicarboné de l'alcool produirait.

L'acide carbonique recueilli à l'extrémité de l'appareil pendant l'opération, est en quantité trop petite pour être pris en considération, et provient probablement du manganèse.

On reconnaît de cette manière :

Que le chlore total combiné à l'alcool est égal en volume à l'hydrogène bicarboné contenu dans ce liquide ;

Que la moitié du chlore se transforme en acide hydrochlorique ;

Et que l'autre moitié sert à former une matière huileuse de même pesanteur spécifique que l'hydrocarbure de chlore (1).

---

(1) Voici les détails d'une opération :

50 gram. d'alcool à 0,792 de densité et à 20° c. = 30gr.,56 d'hydrogène bicarboné.

	Calculé.	Obtenu.	Différence.
30gr.,56 hydrog. bicarboné = chlore...................	76	79	3 ou 4½ %.
Chlore servant à former l'acide hydrochlorique...........	38	41,37	3,37 ou 7 %.
Matière huileuse résultant de 38 gram. de chlore.......	67,3	64	3,3 ou 4½ %.

L'estimation de la matière huileuse a été faite de la manière suivante :

Ces résultats prouvent,

1°. Que l'action du chlore sur l'alcool est semblable à celle de ce gaz sur l'hydrogène bicarboné gazeux ;

2°. Que la composition élémentaire de la matière huileuse obtenue avec l'alcool est la même que celle de l'hydro-carbure de chlore ;

3°. Que l'eau de l'alcool est restée étrangère à toute cette action.

On y parviendra constamment toutes les fois que l'on opérera à une température peu éloignée de zéro, en ménageant le courant de chlore, et en ayant soin que la saturation soit complète. Long-temps avant que ce point

---

47gr.,77 ont été obtenus directement, ou par le mélange de la liqueur acide avec de l'eau.

16gr.,33 ont été estimés dissous dans l'eau par l'intermédiaire de la liqueur acide, parce que 50gr.,4 d'acide à 1,16 de densité, représentant celui resté dans l'éprouvette, ont opéré la dissolution dans l'eau de 16gr.,33 de matière.

L'excès d'acide hydrochlorique s'explique, comme on le verra plus loin, par l'action de la chaleur sur la matière huileuse restée en dissolution dans les liquides aqueux.

2gr.,15 de matière huileuse, analysés par le même procédé que l'hydrocarbure de chlore, ont fourni :

785 cent. cube de gaz hydrog. carboné contenant son vol. d'hydrogène = 393 c. c. d'hydrog. bicarboné =	0gr.,5 ;
368 c. c. gaz acide hydrochl.	0 ,596 ;
Acide hydrochlorique condensé entre 597 décig., soit.	0 ,677 ;
2 at. carbone correspondant (calculé).	0 ,427.
	2 ,200.

soit atteint, l'opération paraît terminée, parce que l'on voit du gaz traverser tout l'appareil. J'en étais persuadé dans mes premières expériences; mais j'obtenais une matière huileuse qui variait en quantité et en densité. Je fus conduit à étudier mieux les circonstances de la saturation, et j'ai pu dès-lors obtenir des produits constans.

On conçoit que la matière huileuse, unie à de l'alcool, a dû fournir, dans les analyses de M. Despretz, des quantités de gaz hydrogène bicarboné plus grandes que celles contenues dans le produit d'une décomposition complète de l'alcool par le chlore (1).

Action du Chlore sur l'Éther.

Ce corps résultant, comme l'alcool, de la combinaison d'eau et d'hydrogène bicarboné, mais en proportions différentes, cette analogie de composition conduisait à croire que l'action du chlore serait la même sur les deux corps.

Le même appareil a servi dans les deux séries d'expériences.

En ayant soin de maintenir la température de l'éther à zéro ou au-dessous, de modérer le courant de chlore,

---

(1) M. Pfaff, dans un Mémoire qui a paru depuis la lecture de celui-ci à la Société de physique et d'histoire naturelle, a étudié la matière huileuse qui résulte de l'action du chlore sur l'alcool. (*Schweigger Jahrbuch.*) Mais il est évident, d'après la quantité de chlore employée et la pesanteur spécifique de 1084 qu'il assigne à cette matière, qu'il a obtenu une décomposition incomplète et non finale de l'alcool.

et de pousser l'opération jusqu'à ce que la saturation soit complète, tout l'acide hydrochlorique produit passe dans l'éprouvette qui contient l'eau. Il ne reste dans celle où se trouvait l'éther qu'un liquide verdâtre, imprégné de chlore qui le colore, et de même densité que l'hydrocarbure. Le départ de l'acide et de la matière huileuse se trouve ainsi complètement opéré. L'augmentation en poids des éprouvettes à eau et à éther donne le chlore absorbé. Il égale en volume l'hydrogène bicarboné contenu dans l'éther.

L'acide muriatique produit en représente la moitié.

Le poids de la matière huileuse égale celui d'hydrocarbure de chlore, que l'hydrogène bicarboné de l'éther pourrait produire.

L'acide carbonique, recueilli, est en quantité insignifiante.

L'eau de l'éther demeure étrangère à l'action du chlore.

Il y a donc identité dans son action sur l'hydrogène bicarboné à l'état de gaz, d'alcool et d'éther (1).

Mais si cette action sur l'éther est facile à reconnaître en prenant les précautions indiquées ; si l'acide formé se sépare de la matière huileuse en raison de la petite quantité d'eau que l'éther contient ; la négligence d'une

---

(1) 40 gram. éther à 0,712 de densité
et 24° c....... = 32 gr. d'hydrogène bicarboné.
32 gr. hyd. bicarboné. = 80 gr. chlore.
40 gr. de chlore..... = 70gr.,84 de matière huileuse.
J'ai obtenu........... 73gr.,3.
Différence... = 2gr.,46, soit 3 $\frac{0}{0}$.

seule des précautions indiquées donne des produits extrêmement variables.

La saturation est-elle incomplète? la matière huileuse varie en densité et en quantité.

Le courant de chlore devient-il rapide? une partie de l'éther est emportée dans l'éprouvette à eau, où le chlore n'agit plus qu'imparfaitement.

La température s'élève-t-elle? l'acide hydrochlorique formé avec une partie de l'éther réagit sur les élémens de l'autre, et il se produit de l'éther muriatique. C'est ce que j'ai obtenu dans une de mes expériences.

Toutes ces causes de variation expliquent la différence de résultats, qui se trouve entre ceux de M. Despretz et les miens.

Propriétés de la matière huileuse.

Quoiqu'il paraisse prouvé que la matière huileuse, obtenue dans ces trois séries d'expériences, résulte de la combinaison d'un atome de proto-chlorure de carbone et de trois atomes d'hydrogène bicarboné, elle présente cependant quelques différences qui avaient fait repousser l'opinion émise par Berthollet sur leur identité.

La matière provenant de l'hydrogène bicarboné gazeux conserve sous l'eau une couleur jaunâtre; elle a une saveur douce, pénétrante, et une odeur très-suave.

Celles obtenues avec les hydrogènes bicarbonés hydratés ne diffèrent presque pas entre elles, mais leur saveur est plus âcre que celle de la première, et ressemble beaucoup à celle de la menthe poivrée. Leur odeur est aussi plus pénétrante. Conservées sous l'eau, elles sont

pendant quelque temps tout-à-fait incolores. Celle obtenue avec l'éther devient noire en cédant de l'acide hydrochlorique à l'eau avec laquelle elle est en contact. Exposées à l'air, elles répandent, après quelques heures, des vapeurs d'acide hydrochlorique, et se colorent légèrement. Cela a lieu à un degré plus intense qu'avec l'hydrocarbure de chlore (1).

Lorsqu'on prépare de l'hydrogène bicarboné par la réaction de l'acide sulfurique et de l'alcool, ce gaz, quoiqu'après avoir traversé une lessive caustique, conserve une odeur aromatique très-douce, qui a beaucoup de rapport avec celle de l'hydrocarbure de chlore. Le sulfate neutre d'hydrogène bicarboné, si bien étudié par M. Sérullas, possède aussi une odeur analogue, mais plus énergique, et une saveur sucrée. Cela me porte à croire, quoique je ne puisse le soutenir par aucune expérience positive, que l'hydrogène carboné entraîne au travers de la lessive une petite quantité de sulfate d'hy-

---

(1) L'acide hydrocyanique présente des différences analogues, quoique conservant dans ses variétés les propriétés chimiques et physiques les plus importantes. Ainsi chacun sait que celui obtenu par les procédés de Schéele et de MM. Gay-Lussac et Vauquelin se décompose avec une très-grande facilité. Ce qui est moins connu, c'est que celui qu'on retire du bleu de Prusse ou de l'hydrocyanate ferruré de potasse par l'acide sulfurique (procédé indiqué d'abord par Westrumb), possède la propriété de conserver pendant plusieurs années sa limpidité, son odeur et celle de former des hydrocyanates, quoique étendu d'eau de manière à avoir une densité de 0,945.

drogène carboné ou d'huile douce, qui procure à l'hydrocarbure l'odeur et la saveur qui le distinguent des autres matières huileuses.

Mais si ces corps présentent quelques différences sous ce rapport, ils possèdent d'autres propriétés communes très-importantes, savoir :

Pesanteur spécifique de 1,22 à 1,24;

Grande solubilité dans l'alcool et l'éther;

Insolubilité presque complète dans l'eau, lorsqu'on veut l'opérer directement;

Solubilité dans ce liquide, en employant l'acide hydrochlorique comme intermédiaire et y restant dissous après avoir saturé l'acide.

La solution aqueuse de ces substances, obtenue de cette manière, après en avoir séparé l'acide sans excès du corps neutralisant, possède la propriété, lorsqu'on la soumet à l'ébullition, de se foncer en couleur et de dégager des vapeurs d'acide hydrochlorique mêlées de vapeurs de la matière huileuse. Cette décomposition est un premier pas vers celle qui s'opère lorsqu'on fait passer la vapeur de ces matières au travers d'un tube de porcelaine chauffé au rouge.

Toutes trois produisent, par leur combustion, une flamme verdâtre, et des vapeurs abondantes d'acide muriatique.

RÉSUMÉ.

Il résulte des faits exposés dans ce Mémoire : 1° que le corps connu sous le nom d'*hydrocarbure de chlore* ne résulte point de la combinaison de proportions égales de chlore et d'hydrogène bicarboné, comme on l'a admis jusqu'à présent ; mais bien de l'union d'un atome de

protochlorure de carbone et de trois atomes d'hydrogène bicarboné;

2°. Qu'on peut obtenir, par l'action du chlore sur l'alcool et l'éther, des matières huileuses dont la composition est identique avec celle de l'hydrocarbure de chlore;

3°. Que l'eau des hydrates d'hydrogène bicarboné demeure étrangère à l'action du chlore.

Lettre *de* M. D'Aubuisson *à M.* Arago, *sur des expériences relatives à la résistance que l'eau éprouve en se mouvant dans des conduites, faites à Toulouse, par M.* Castel.

Il est peu de branches des sciences physico-mathématiques plus importantes, sous le rapport d'une application continuelle à la pratique, que celle qui traite du mouvement de l'eau dans les tuyaux de conduite; il en est peu en conséquence dont il importe plus de perfectionner les règles ou formules. Déjà quelques savans, entre autres Du Buat, De Prony et Eytelwein, se sont occupés d'établir ces formules; mais ils les ont basées sur des expériences généralement faites sur d'assez petits tuyaux, et elles se sont trouvées en défaut lorsqu'on les a appliquées aux grandes conduites. Leurs résultats, comparés à ceux des expériences que Couplet avait faites, dans le dernier siècle, sur les conduites du parc de Versailles, ont présenté des anomalies considérables. De nos jours, les ingénieurs des eaux de Paris

n'ont obtenu de la conduite qui alimente la fontaine des Innocens, que les deux tiers de l'eau indiquée par les formules. Celle du faubourg Saint-Victor ne leur a même donné que moitié ; il faut, en conséquence, que l'observation fournisse encore à la théorie de nouvelles données pour le perfectionnement de ses règles.

L'établissement de nombreuses conduites dernièrement fait à Toulouse, sur lequel vous avez porté votre attention à votre passage dans cette ville, m'a mis à même de faire plusieurs expériences qui pourront servir à cet usage ; elles seront l'objet d'un Mémoire particulier. Je me bornerai ici à remarquer que leurs résultats sont assez conformes à ceux des formules généralement admises, celles de MM. de Prony et Eytelwein, lorsque nous donnons peu de vitesse à l'eau dans une conduite en rétrécissant l'orifice de sortie à l'aide d'un ajutage, ou plutôt à l'aide d'une mince platine percée d'un trou de un ou deux centimètres de diamètre ; mais, plus ce diamètre augmente, plus il y a de divergence ; et lorsque la platine a été ôtée, le produit s'est trouvé d'un quart et d'un tiers moindre que celui des formules : d'où je conclus que dans ces expériences la résistance a crû comparativement à la vitesse du fluide, dans un plus grand rapport que celui qui est admis dans le calcul (on y suppose que la résistance croît proportionnellement à $v^2 + m v$, m étant à peu près égal à 0,055, et v représentant la vitesse moyenne).

La disposition de quelques-unes de nos conduites a encore permis de faire des expériences d'une nature particulière. On mène l'eau sur les points principaux de la ville à l'aide de deux conduites égales en diamètre et

placées l'une à côté de l'autre dans la même galerie (si une avait besoin de réparations, l'autre pourvoirait au service), de sorte que l'on peut, à volonté, donner l'eau aux mêmes orifices ou bouches de sortie par une ou par deux conduites. J'ai fait connaître, dans mon petit *Traité du mouvement de l'eau dans les tuyaux de conduite*, page 51, une expérience de ce genre, faite de concert avec M. de Montbel, lorsqu'il était maire de Toulouse. L'eau, étant fournie au beau jet d'eau de la place Bourbon par deux conduites de...... $0^{m},16$
de diamètre et 287 mèt. de long, sous une
charge de............................ 7 ,19,
s'est élevée à une hauteur de............ 6 ,55;
en n'employant qu'une conduite, l'élévation
n'était que de.......................... 5 ,83.

Le volume d'eau dépensée était d'environ 0,012 mèt. cube par seconde.

C'est encore de quelques expériences de cette espèce que je vais vous entretenir. Elles m'ont paru d'un assez grand intérêt pour vous être communiquées, et même pour occuper une place dans vos *Annales de Physique et de Chimie*: vous en déciderez. Avant de les exposer, je rappelle le principe qui nous a dirigés, et je fais connaître les conduites sur lesquelles on a opéré.

Admettons une conduite pleine d'eau en repos; la charge ou pression sur chaque point des parois serait mesurée par le poids d'une colonne d'eau ayant pour hauteur la verticale comprise entre ce point et le niveau du fluide sur la tête de la conduite : en conséquence, si on perçait la paroi en différens points, et qu'à chaque trou percé on adaptât un tube vertical, l'eau

s'élèverait dans tous les tubes au niveau sus-mentionné. Supposons maintenant que le fluide se meuve dans la conduite, et que le mouvement y soit parvenu à l'uniformité ; si la conduite n'opposait aucune *résistance* au mouvement, la pression sur chaque point ne serait diminuée que de la hauteur due à la vitesse du fluide vis-à-vis ce point, et la vitesse étant partout la même (à égalité de diamètre), toutes les diminutions de pression seraient égales, toutes les colonnes manométriques baisseraient d'une égale quantité, et leur extrémité supérieure serait encore à un même niveau. Mais il n'en est pas réellement ainsi ; la conduite, soit par le frottement contre les parois, soit par des étranglemens, etc., oppose une résistance au mouvement ; dès lors les colonnes fluides contenues dans les tubes faisant fonction de manomètres diminuent de hauteur depuis l'origine de la conduite jusqu'à son extrémité : et la différence de hauteur ou de niveau pour deux points pris à volonté, indique la résistance que la conduite a opposée au mouvement entre ces deux points : en conséquence, si, à l'extrémité d'une conduite, on adapte convenablement un tube manométrique, la différence de niveau entre l'eau qu'il renferme et celle qui est sur la tête de la conduite, exprimera la résistance de la conduite ; ce sera la hauteur de la colonne d'eau, mesurant cette résistance. Passons aux conduites.

(L'esquisse ci-jointe, *voyez* la planche du Cahier de février, donnera une idée de leur disposition). L'eau est fournie aux fontaines de la ville, ainsi que vous le savez, par deux machines hydrauliques, qui l'élèvent, à l'aide de pompes, au haut d'un

château d'eau, dans une cuvette garnie d'un déversoir pour le trop plein. De cette cuvette, il part deux conduites parallèles de $0^m,27$ de diamètre et de $605^m,26$ de long; elles aboutissent à une première *cuve de distribution* ou tambour en fonte de $1^m,00$ de diamètre et de $0^m,80$ de hauteur; sur son pourtour sont diverses tubulures, garnies de robinets, et d'où partent divers tuyaux qui vont porter l'eau dans différens quartiers de la ville. Parmi ces tuyaux ou conduits il en est deux de $0^m,12$ de diamètre et de $437^m,50$ de long, qui entrent dans une même galerie, et vont parallèlement aboutir, en ligne droite, à une seconde cuve de distribution placée sous le sol de la Place-Royale, place sur laquelle est l'Hôtel-de-Ville. Cette cuve porte deux tubulures; l'une garnie d'un robinet de $0^m,16$ donne l'eau à un tuyau de ce même diamètre, lequel, par ses diverses ramifications, fournit l'eau à dix-neuf bouches; de la seconde tubulure part une conduite de $0^m,08$ de diamètre, sur laquelle est branché un long tuyau en plomb de deux pouces de diamètre; il entre dans l'Hôtel-de-Ville, et il y monte dans la cage d'un escalier: c'est notre manomètre. Un flotteur de liége, surmonté d'une tige de roseau graduée, indique la hauteur à laquelle l'eau s'y trouve.

Voici à quel sujet il a été établi: pour que les eaux de la ville soient versées aux diverses hauteurs qui leur sont affectées, il faut que la cuvette du château d'eau soit entretenue constamment pleine, et qu'il passe en conséquence une petite quantité d'eau par le déversoir; la vitesse des roues hydrauliques est réglée en conséquence. Pour maintenir cette vitesse sans excéder notablement la quan-

tité d'eau à dépenser, il faut quelque attention de la part du gardien du château ; il lui est quelquefois arrivé, pour s'en dispenser et surtout durant la nuit, afin de dormir en pleine tranquillité, de diminuer la vitesse, et alors les concessionnaires qui devaient recevoir leur eau à une grande hauteur, ne la recevaient plus ; une surveillance de la part des agens de l'administration était ici nécessaire. J'ai pensé qu'il y aurait un moyen facile de l'exercer, et à l'insçu du gardien des machines, en établissant presque en face du bureau du *contrôleur des eaux de la ville*, un tube communiquant avec le système des conduites : de la hauteur de l'eau dans ce tube, on conclurait celle qui a lieu au château d'eau. Sans la résistance des conduites, cette hauteur serait, à peu de chose près, la même dans les deux localités ; mais la résistance fait qu'il en est autrement, et ce n'était que par des expériences que la correspondance entre les deux hauteurs pouvait être établie.

Le contrôleur des eaux, M. Castel, a entrepris de les faire ; et il y était éminemment propre par le grand esprit d'ordre et d'exactitude dont il est doué, par la pleine connaissance qu'il a des conduites de la ville, lesquelles ont été posées et éprouvées et sont journellement entretenues sous sa direction immédiate ; par l'intelligence qu'il a de la partie de l'hydraulique relative à son service, et finalement par une extrême facilité dans l'art du calcul. Il m'a assisté dans toutes mes expériences sur les eaux de Toulouse, et c'est principalement à lui qu'on est redevable de la grande exactitude avec laquelle elles ont été faites.

Dans celles qu'il allait entreprendre, il avait pour

objet de déterminer la perte de charge ou de pression produite par la résistance des conduites comprises entre le château d'eau et le manomètre, en menant les eaux soit par deux conduites égales, soit par une seule d'elles. Je traçai le plan qu'il y avait à suivre; et il se chargea de l'exécuter.

Déjà plusieurs expériences faites avec son manomètre lui avaient appris que lorsque l'eau ne coulait pas dans les conduites, qu'elle y était stagnante, conformément aux lois de l'équilibre dans les tubes communiquans, elle s'élevait au tube de l'Hôtel-de-Ville à la même hauteur que dans les cuvettes du château d'eau, à deux centimètres près, bien que la distance fût de 1205 mètres; et peut-être cette légère différence provenait-elle d'une erreur dans le nivellement. Les mêmes expériences lui avaient appris, en outre, à bien disposer son appareil et tous les détails des opérations, de manière à arriver à des résultats aussi satisfaisans que possible.

Dans cette circonstance, il a redoublé de soins et de précautions; il a vérifié lui-même et fait mettre en parfait état les robinets et autres parties du système des conduites sur lequel il devait opérer; il a fait bien nettoyer et laver à grande eau ces conduites; et, tout étant ainsi bien préparé, il a procédé aux quatre expériences suivantes, dans la nuit du 15 au 16 septembre (on ne pouvait les faire durant le jour, pour ne pas interrompre le service du public).

D'abord, toutes les bouches qui dépensent les eaux menées par les conduites de la ville ont été fermées; ces conduites, ainsi que les cuvettes du château, étant pleines d'eau, M. Castel a marqué exactement le point

où le fluide s'élevait dans le tube manométrique, et ce point a été le zéro de son échelle.

Première expérience. Cela fait, on a ouvert dans une partie de la ville, un nombre de bouches suffisant pour dépenser à peu près toute l'eau élevée par les six pompes en activité. Cette eau sortait de la première cuve de distribution par les robinets (*f*, *g* et *h*) opposés à la double conduite de $0^m,12$: elle était arrivée à cette cuve après avoir passé par la double conduite de $0^m,27$; en y passant, elle avait éprouvé une résistance; et par suite à l'extrémité de la conduite, ou à la cuve de distribution, la charge ou pression était moindre qu'au commencement ou au château d'eau ; la pression à la cuve était indiquée par le manomètre, vu que dans les tuyaux interposés il n'y avait que de l'eau dormante.

La quantité d'eau dépensée était, en *pouces* ou *doubles modules* d'eau (1), de. . . . . $152^{po.},13$.

Le manomètre marquait en contre-bas de zéro de l'échelle. . . . . $0^m,453$.

C'est la perte de pression due à la résistance de la conduite. (La vitesse du fluide étant extrêmement petite dans les cuves de distribution, on n'a pas de diminution de pression à faire pour la hauteur due à cette vitesse.)

---

(1) Les fontainiers, ainsi que l'on sait, donnent le nom de *pouce d'eau* à la quantité de fluide qui s'écoule par un orifice d'un pouce de diamètre, et sous la charge d'une ligne au-dessus du bord supérieur de l'orifice; le produit d'un tel

La formule (1) eût donné (pour la moitié de 152,13 pouces, menée par une conduite de $0^m,27$) .... $0^m,343$.

Différence........... $0^m,110$.

Ainsi le résultat du calcul est de 27 pour 100 au-dessous de celui de l'observation.

Seconde expérience. Tout restant dans le même état, on a fermé le robinet (*d*) d'une des deux conduites de

---

écoulement, en vingt-quatre heures, est de 17,94 mètres cubes.

Nos anciens auteurs, en fait d'hydraulique, rapprochant la détermination du pouce d'eau des mesures alors en usage, l'avaient fixée à 14 pintes de 2 livres-marc par minute, ou, en vingt-quatre heures, à 19,73 mèt. cubes.

M. de Prony, la mettant en harmonie avec le système métrique, l'a portée à 20 mètres cubes, et il donne à ce produit le nom de *double module d'eau ;* nous nous servons de cette détermination, tout en conservant l'ancienne dénomination.

(1) L'expression de la résistance que j'emploie, et qui tient peu près un milieu entre celle de M. de Prony et celle d'Eytelwein, est,

$$0^m,00137 \frac{L}{D}(v^2 + 0,055\,v), \text{ ou}$$

$$0^m,000000001190 \frac{L}{D^5}(Q^2 + 187\,QD^2),$$

dans laquelle

L est la longueur de la conduite ;

D son diamètre ;

v la vitesse moyenne du fluide qu'elle mène ;

Q cette quantité de fluide, exprimée en pouces d'eau.

$0^m,27$; alors toute l'eau dépensée passait par l'autre conduite : cette quantité était de ..... 140,25 pouc.

Le manomètre marquait	$1^m,413$;
La formule donne	1 ,060.
Différence	0 ,353.

C'est le 25 pour 100 de la résistance réelle.

Je dois remarquer que, dans ces deux expériences, la quantité d'eau dépensée a été conclue du nombre de coups de piston des pompes qui la fournissaient (les nombreux jaugeages qu'il eût fallu exécuter pour l'avoir directement, ne pouvaient être faits dans une nuit). Quoique nous ayons des motifs de croire que le mode d'estimation employé s'éloigne très-peu de la réalité dans nos machines, il est cependant positif qu'il pèche un peu par excès : de sorte que la différence entre les résultats du calcul et ceux de l'observation est un peu plus grande que celle que nous venons de trouver. Au reste, ces deux expériences n'avaient guère pour objet que de faire connaître la perte de charge jusqu'à la première cuve de distribution, afin d'avoir la charge en tête des conduites de $0^m,12$ de diamètre dans les observations suivantes.

Troisième expérience. La conduite de $0^m,27$, qu'on avait fermée, a été rouverte ; on a ouvert, à la seconde cuve, le robinet (n) de $0^m,16$, ainsi que les dix-neuf bouches auxquelles il fournit ; et on a fermé, dans l'autre partie de la ville, un certain nombre d'autres bouches alimentées par les tubulures de la première cuve (pour que la quantité d'eau passant par les conduites

de $0^m,27$ fût à peu près la même que dans la première expérience).

Toutefois cette quantité n'a été que de 144,49 pouces.

La partie débitée par le robinet de $0^m,16$, la seule qui passât par les deux conduites de $0^m,12$, mesurée très-exactement, à l'aide d'un appareil disposé à cet effet, a été de.................... 29,61 pouc.

Le manomètre, qui donnait alors la pression exercée à la seconde cuve, ou à l'extrémité de la double conduite de $0^m,12$, marquait.................... $1^m,213$.

La partie de cette résistance, absorbée par la conduite de $0^m,27$ (152,13 pouc. avaient donné $0^m,453$, et les résistances sont comme les carrés des quantités d'eau), serait de.................... 0 ,408.

Il resterait ainsi, par la résistance due à la double conduite de $0^m,12$....... 0 ,805.

La théorie eût indiqué (pour 14,80 pouc. menés par une conduite de $0^m,12$) 0 ,542.

Différence.......... 0 ,263.

C'est 32,7 pour 100.

Quatrième expérience. Tout demeurant dans le même état, on a fermé une des deux conduites de $0^m,12$.

La quantité totale d'eau fournie par les pompes était à très-peu près de 142 pouces, et celle passant par la conduite de $0^m,12$, qui était ouverte, jaugée avec les mêmes soins que dans l'expérience précédente, a été de............................ 26,83 pouc.

Le manomètre indiquait......... $2^m,818$.

A déduire, pour la résistance aux conduites de $0^m,27$..................	0 ,395.
Reste, pour la conduite de $0^m,12$...	$2^m,423$.
La formule donne.................	1 ,657.
Différence..........	0 ,766.

C'est 31,7 pour 100.

En résultat, et concluant d'après les expériences principales, les deux dernières, nous dirons que les résistances données par les formules généralement admises ont été, ici, de près d'un tiers plus faibles que celles qu'on a obtenues en les mesurant directement et avec toute l'exactitude dont les mesures de ce genre sont susceptibles. Je remets à un autre moment à traiter des conséquences théoriques qu'on déduit de ces expériences, et de plusieurs autres que nous avons encore faites.

Recevez, Monsieur, etc.

Toulouse, le 1er octobre 1829.

(*Légende de la figure 4, voyez la planche du Cahier de février.*)

A Cuvette du château-d'eau où les eaux sont d'abord portées : diamètre $= 5^m,20$ c.

a a Bouches des deux tuyaux qui portent les eaux.

b b Bouches de la double conduite qui mène les eaux en ville.

c Bouche pour le trop plein.

B Première cuve de distribution, diamètre $= 1^m,00$.

C Seconde cuve de distribution, diamètre $= 0\ ,60$.

D Point au-dessus duquel s'élève le tube manométrique.

d, *e*, *f*, *g*, *h*, *i*, *k*, *l*, *m*, *n*, *o*, *p*; robinets.
B est en contre-bas de *A* de $10^{m},71$
C en contre-bas de *A* de 12 ,75
D en contre-bas de *A* de 11 ,43

Action *de la pile sur les substances animales vivantes.*

Observations par M. Charles Matteucci.

La décomposition des sels par la pile, et les caractères constamment acides et alcalins des liquides sécrétés, ont conduit d'abord à imaginer que ces fonctions étaient produites dans le corps vivant par une action électrique analogue. Cependant le seul fait que l'on cite à l'appui d'une telle opinion, et qui est dû à M. Wollaston, consiste à décomposer un sel contenu dans une membrane par un seul couple voltaïque dont les pôles communiquent l'un avec l'extérieur, l'autre avec l'intérieur de la membrane. Mais comme ce fait ne prouve pas suffisamment, à mon avis, l'analogie entre les sécrétions et les décompositions électro-chimiques, j'ai tâché d'éclaircir ce point par de nouvelles expériences que je vais exposer.

D'abord, je pratiquai deux plaies sur les parties latérales de l'abdomen d'un lapin, afin de mettre à nu le péritoine; je fis ensuite communiquer par deux fils d'or les deux plaies avec les pôles d'une pile à colonne de quinze couples. Je ne tardai pas à apercevoir autour du fil qui communiquait avec l'extrémité négative, un

liquide jaunâtre dans lequel on voyait une quantité considérable de bulles d'air. Le liquide fut essayé avec le papier de curcuma et de tournesol légèrement rougi : le premier rougissant et le second étant ramené au bleu, il ne me resta aucun doute sur la nature alcaline du liquide. Dans le même temps, le fil qui communiquait avec l'extrémité positive, ne dégageait qu'une petite quantité de bulles de gaz, et se recouvrait d'un liquide jaunâtre qui rougissait le tournesol. Quand on employait un fil de cuivre pour conducteur, il se couvrait d'une couche verdâtre qui était légèrement acide. Pour mieux connaître la nature de cette substance, j'ai répété la même expérience sur d'autres parties du corps, sur le foie, par exemple, sur les intestins mis à nu des animaux vivans, et j'ai toujours obtenu les mêmes résultats.

J'ai même eu le moyen de recueillir une quantité plus grande du liquide jaune alcalin séparé par le pôle négatif, et j'ai observé qu'il laissait peu à peu dégager les bulles de gaz dont j'ai parlé (probablement d'hydrogène), et la substance qui restait était toujours alcaline, soluble dans l'eau, et coagulable par l'ébullition.

Il est très-facile de voir que l'albumine est peut-être entraînée dans la sécrétion de l'alcali dans lequel elle est si soluble.

La couche verdâtre qui couvrait le fil de l'extrémité positive, était soluble dans l'eau chaude. Elle donnait au liquide une couleur jaune-verdâtre, en laissant précipiter une substance animale, qui, à l'action de la chaleur, paraissait extrêmement azotée. La solution, qu'on avait laissée bouillir long-temps, donnait un précipité

d'oxide de cuivre ; ce qui est un caractère de l'acétate de cuivre.

Ces expériences, à mon avis, prouvent l'analogie entre les sécrétions et les décompositions chimiques par la pile. En effet, si on suppose que les différens viscères sécréteurs soient dans des états électriques extrêmement faibles, il est aisé de concevoir la production des substances acides et alcalines, qui déterminent le caractère des sécrétions, et, en outre, la formation de nouvelles substances animales, par la raison que les molécules élémentaires sont à l'état naissant, et exposées, pour ainsi dire, à des contacts réciproques. C'est dans ces conditions que s'effectuent les combinaisons du règne inorganique, ce qui est prouvé par les belles expériences de M. Becquerel ; et c'est dans ces mêmes conditions, à peu près, que doivent sans doute s'effectuer les produits organiques.

Ainsi obtenus, on pourra déduire de leur compotion l'état électrique de l'organe qui les a sécrétés. En effet, s'ils sont produits avec les alcalis, ils doivent se composer, pour la plus grande partie, d'hydrogène et de carbone, tandis que, avec les acides, ils doivent être composés d'oxigène et d'azote. Il suffit d'examiner les analyses des substances animales qui existent dans l'urine, le lait, la bile, la salive, etc., et on pourra, en général, vérifier cette assertion.

Paris, 1er avril 1830.

Sur *la Composition de l'acide malique.*

Par M. Just. Liebig.

Les analyses de l'acide malique, faites jusqu'ici, ont laissé encore de l'incertitude sur la véritable proportion de ses parties constituantes; elles diffèrent tellement entre elles, qu'on est tenté de croire que la cause provenait moins de la méthode qu'on avait suivie, que de l'état de pureté de la substance que l'on avait soumise à l'analyse. Il serait difficile de concilier les divers nombres équivalens de l'acide malique, que les chimistes qui s'en sont occupés ont obtenus par l'analyse de ses sels.

Cependant les analyses de quelques malates, que M. Braconnot a fournies, s'accordent tellement entre elles, qu'on ne saurait presque mettre leur exactitude en doute. M. Dobereiner a remarqué que l'acide malique, chauffé avec de l'acide sulfurique, se décompose, sans se noircir, en oxide de carbone et en eau : il a calculé ainsi sa composition ; mais l'équivalent de l'acide trouvé par M. Dobereiner lui-même, d'après l'analyse du malate de plomb, et qui de tous s'approche le plus de la vérité, ne s'accorde nullement avec cette composition.

M. Proutt, dont les analyses se distinguent par une grande exactitude, n'a pas déterminé, non plus que dans ses autres analyses, le nombre équivalent de l'acide qu'il a examiné ; il abandonne par là le seul moyen qui l'eût mis en état de comparer la justesse de ses analyses.

M. Frommherz, à Fribourg, a fait aussi quelques expériences sur l'acide malique : j'observe, à leur égard, qu'on

n'a pas de raison de regarder comme exacte l'analyse d'un corps organique, quand on a trouvé pour deux élémens des nombres qui obligent d'admettre des demi-atomes, du moins dès qu'il n'est pas prouvé que les élémens des corps organiques s'unissent par moitiés d'atomes, ou, ce qui revient au même, qu'ils se combinent dans toutes les proportions possibles; car il est clair qu'en admettant des demi-atomes, on n'a pas de raisons suffisantes de regarder comme inadmissibles la moitié d'un demi, le $\frac{1}{4}$, le $\frac{1}{8}$, le $\frac{1}{64}$ d'un atome. M. Trommsdorf s'est occupé de recherches sur les substances diverses que l'on comprend sous le nom d'*acide malique*. Il a eu la complaisance de me mettre en état de répéter ses expériences sur cet acide, en me communiquant quelques malates d'une pureté et d'une beauté remarquables : je ne puis qu'exprimer ici le vœu qu'il veuille bientôt faire part aux chimistes de ses belles recherches.

Je me suis servi, de plus, dans mes expériences, de l'acide malique cristallisé, préparé à cet effet avec les fruits de sorbier, d'après le mode suivant :

Le suc muqueux des fruits mûrs du sorbier fut traité à chaud avec du noir animal purifié avec de l'acide muriatique, et évaporé à consistance de sirop, après avoir ajouté une certaine quantité de potasse, en laissant toujours un grand excès d'acide. On le mêla avec 5 à 6 fois son volume d'esprit-de-vin; on en sépara la partie mucilagineuse qui s'était précipitée, et on distilla le liquide spiritueux. On traita de nouveau le résidu épais et visqueux avec de l'alcool; ce qui fit perdre entièrement au suc acide son état muqueux. On sépara de nouveau l'alcool, et on étendit le résidu de beaucoup d'eau; on

obtint enfin, par la précipitation de ce liquide avec de l'acétate de plomb, du malate de plomb, dont on sépara l'acide par l'hydrogène sulfuré.

Le suc du sorbier contient une quantité notable d'acide tartrique ou de tartrate acide de potasse : en ajoutant de la potasse, et le traitant par l'alcool, on avait pour but d'en séparer cet acide, sans quoi on n'aurait pu obtenir l'acide malique dégagé de l'acide tartrique, le tartrate de plomb étant soluble dans les liqueurs acides.

L'acide malique, préparé de cette manière, pouvait contenir tout au plus de l'acide citrique ou des traces d'acide tartrique. Pour obvier entièrement à un mélange de ces deux acides, on ajouta à l'acide malique concentré par évaporation de l'ammoniaque en quantité insuffisante pour le neutraliser; on y versa après un volume d'alcool égal au volume du liquide, et on laissa refroidir. On obtint de cette manière des cristaux transparens sous forme de prismes quadrangulaires de malate acide d'ammoniaque très-peu soluble dans l'alcool, même dans l'alcool étendu d'eau.

Les cristaux furent dissous dans l'eau et précipités par l'acétate de plomb; le malate qu'on obtint, traité par l'acide hydrosulfurique, donna l'acide malique à l'état de pureté.

Cet acide cristallise par évaporation à l'air sous forme d'aiguilles, et se solidifie peu à peu en masse confuse.

Pour déterminer l'équivalent de l'acide malique, on a employé le malate de zinc et celui d'argent.

Le premier doit, à en juger d'après la forme de ses cristaux, être le même que M. Braconnot décrit comme du malate neutre. Chauffé à 100°, ce sel devient blanc

et opaque, et il perd 10 p. c. d'eau, sans cependant changer de forme. Cette quantité est la même que M. Braconnot a trouvée; mais il contient une certaine quantité d'eau qu'il ne perd qu'à une température plus élevée; en le chauffant à 120°, il perd de nouveau 10 p. c. Les cristaux se gonflent et se réduisent en une poudre blanche cohérente.

0,724 de malate de zinc cristallisé perdent, à 120° .... 0,138 d'eau.

0,900 0,188

1,41 de malate de zinc cristallisé, chauffés au rouge, laissent 0,460 oxide de zinc = 32,163 p. c.

100 parties du même sel donnèrent, dans une autre expérience, 32,711 d'oxide de zinc.

D'après cette analyse, le malate de zinc cristallisé contient :

Acide malique....	46,734;
Oxide de zinc.....	32,711;
Eau..............	20,555.
	100,000.

L'oxigène de l'oxide est à l'oxigène de l'eau et de l'acide = 1 : 3 : 4.

L'équivalent de l'acide malique, calculé d'après cette analyse, est de 57,3 (l'hydrogène = 1).

La combinaison de l'acide malique avec l'oxide d'argent ne paraît pas suffisamment connue. M. Braconnot chauffa cet acide avec de l'oxide d'argent; il remarqua un dégagement d'acide carbonique et acétique, et de l'argent métallique fut précipité en flocons bruns-noirâtres. Il trouva dans le liquide un sel gommeux non

cristallisable, qu'il prit pour du malate d'oxide d'argent neutre; par addition de l'acide malique, il obtint de cette solution un sel acide cristallin et peu soluble.

Pour obtenir ce dernier sel, j'ai mêlé du malate acide d'ammoniaque avec du nitrate d'argent neutre; il en est résulté un précipité blanc grenu, et le liquide filtré et acide, neutralisé par de l'ammoniaque étendue d'eau, a donné une nouvelle quantité de précipité qui ne différait, quant à la forme, nullement du premier. Les poids de ces deux précipités étaient comme 387 : 385; ce qui prouve évidemment qu'il n'existe point de malate acide d'argent.

L'analyse prouva encore que les deux précipités contiennent des quantités égales d'oxide d'argent, et que ce sel insoluble n'est autre chose que du malate d'argent neutre.

0,387 du sel d'argent parfaitement sec donnèrent, après avoir été chauffés au rouge, 0,242 d'argent métallique, d'un blanc brillant.

0,385 du même sel laissèrent, dans une autre expérience, 0,240 d'argent.

Le malate d'acide d'argent est par conséquent composé de

33,026 oxide d'argent;
66,975 acide malique.

100,000.

Le nombre équivalent de l'acide malique, calculé d'après cette analyse, est 57,2.

Le malate d'argent, séché à 100°, est anhydre; en le chauffant à cet état, il se décompose et donne un gaz

(oxide de carbone), qui s'enflamme et brûle comme de l'alcool, sans répandre d'odeur empyreumatique, et ne se noircit que momentanément.

Après avoir déterminé l'équivalent de l'acide malique, il importait de connaître exactement le nombre d'atomes de carbone qui entre dans la composition de cet acide, surtout parce que les analyses de MM. Dobereiner, Frommherz et Proutt diffèrent toutes sur ce point. J'ai suivi, à cet effet, la méthode proposée dans l'analyse de l'acide hippurique, et dont nous nous sommes servis avec avantage, M. Woehler et moi, dans celle de l'acide mellitique.

Le malate acide d'ammoniaque, brûlé par de l'oxide de cuivre, fournit un mélange de gaz dont les dernières portions contenaient l'azote et l'acide carbonique dans le rapport de 1 : 8 ; il s'ensuit que l'acide malique contient 4 atomes de carbone.

Pour déterminer l'hydrogène de l'acide malique, on brûle le malate de zinc avec de l'oxide de cuivre ; l'eau a été recueillie dans un tube de verre rempli de muriate de chaux.

0,496 de malate de zinc anhydre = 0,291 d'acide malique, ont donné 0,105 d'eau.

En calculant, d'après cette expérience, la quantité d'hydrogène contenu dans 57,2, c'est-à-dire, dans l'équivalent de l'acide malique, on obtient 2 atomes d'hydrogène ; il serait composé, d'après cela, de

4	atomes de carbone.....	24 ;
2	d'hydrogène....	2 ;
4	d'oxigène......	32.
Le nombre équivalent serait...		58.

D'après ces expériences, l'équivalent de l'acide malique serait plus grand que celui trouvé par l'analyse de ses sels. Mais quand on considère qu'il ne pouvait y avoir de perte dans ces analyses simples, et que l'équivalent aurait dû devenir plus grand encore si ces sels avaient contenu de l'eau; que, de plus, cette composition est exactement celle de l'acide citrique anhydre, ainsi que l'a trouvé un célèbre chimiste, et que ce serait un travail bien ingrat, comme l'expérience m'en a convaincu, de rechercher une erreur dans ses analyses de corps organiques, on conviendra que cette détermination de l'hydrogène ne peut être exacte. J'ai employé, dans une autre expérience, le malate d'argent qu'on obtient plus facilement à l'état anhydre.

0,467 de malate d'argent donnèrent 0,040 p. d'eau.

D'après cette expérience, l'acide malique contient un peu plus qu'un atome d'hydrogène; elle démontre au moins clairement qu'il contient moins que 2 atomes d'hydrogène. Admettre un demi-atome d'hydrogène, ce serait une coïncidence presque impossible à obtenir dans une expérience où l'on n'avait pas employé la machine pneumatique.

L'équivalent de l'acide trouvé par l'analyse des sels, joint à cette expérience, prouve qu'il ne contient qu'un atome d'hydrogène, et qu'il est composé de

4	atomes de carbone.....	24;
1	d'hydrogène....	1;
4	d'oxigène......	32.
		57.

Pour constater cette composition, j'ai déterminé direc-

tement la quantité du carbone par l'analyse des sels d'argent et de zinc.

I. 0,0087 de malate de zinc = 0,07984 gr. d'acide malique donnèrent, à 0° et 28″ du baromètre, 60,5 c. c. de gaz.

II. 0,0136 de malate d'argent = 0,075 gr. d'acide donnèrent, à 0° et 28″ du barom., 57,5 c. c. de gaz.

Calculé d'après ces analyses, l'acide malique contient, en 100 parties :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Carbone...	40,919	41,238	42,105.
Hydrogène.	2,883	2,883	1,754.
Oxigène...	56,198	55,879	56,141.
	100,000	100,000	100,000.

DISSERTATION *sur les modifications que subit le volume des corps dans les combinaisons chimiques.*

Première thèse soutenue devant la Société des Sciences, par M. POLYDORE BOULLAY (1).

(Extrait.)

M. P. Boullay a cherché, dans ce Mémoire, à déterminer quelles sont les modifications qu'a subies, par

(1) A Paris, 1830. Chez Béchet, libraire, place de l'Ecole-de-Médecine.

le fait de la combinaison, le volume d'un composé, en le comparant aux volumes des composans. L'un des élémens de cette détermination est donné par les pesanteurs spécifiques. Il a donc dû, avant tout, recueillir et discuter les pesanteurs spécifiques connues jusqu'à ce jour, vérifier celles qui ne paraissaient pas mériter assez de confiance, suppléer enfin, par des expériences nouvelles, aux lacunes nombreuses qui existent dans les tables. Nous ne citerons toutefois, dans le tableau suivant, que les pesanteurs spécifiques qu'il a déterminées lui-même.

Noms des substances.	Formules.	Densités moyenn. des résultats.	Observations.
Protoxide d'antimoine...........	$Sb^2 + o^3$.	5,778	En longues aiguilles.
Deutoxide d'antimoine...........	$Sb + o^2$	6,525	
Oxide d'argent.....	$Ag^2 + o$.	7,250	Du nitrate par la potasse pure en excès.
Chlorure d'argent...	$Ag + Ch$.	5,548	
Iodure d'argent.....	$Ag + I$.	5,614	
Bi-oxide de mercure.	$Hg^2 + o$.	11,000	De la calcination du nitrate.
Bi-chlorure de mercure.............	$Hg + Ch$.	5,420	
Chlorure de mercure.	$Hg^2 + Ch$.	7,140	
Bi-iodure de mercure.............	$Hg + I$.	6,320	
Iodure de mercure..	$Hg^2 + I$.	7,750	
Bi-sulfure de mercure.............	$Hg^2 + S$.	8,124	
Protoxide de cuivre.	$Cu^2 + o$.	5,300	Cristaux naturels.
Bi-oxide de cuivre..	$Cu + o$.	6,130	Calcination du nitrate.
Oxide de bismuth..	$Bi^2 + o^3$.	8,968	*Idem.*
Deutoxide d'étain..	$St - o^2$.	6,900	
Protosulfure d'étain.	$St + S$.	5,267	
Bi-sulfure d'étain...	$St + S^2$.	4,415	
Protoxide de plomb.	$Pb + o$.	9,500	Fondu.
Peroxide de plomb.	$Pb^2 + o^2$.	9,190	

Noms des substances.	Formules.	Densités moyenn. des résultats.	Observations.
Iodure de plomb. . .	$Pb + I^2$.	6,110	
Oxide de zinc.	$Zi + O$.	5,600	
Peroxide de fer. . . .	$Fe^2 + O^3$.	5,225	
Deutoxide de fer. . .	$Fe + O + 2(Fe^2 + O^3)$	5,400	Par la vapeur d'eau.
Deutoxide de fer. . . .	$2(F + O) + Fe^2 + O^3$	5,480	Battitures de fer pures.
Chaux.	$Ca + O$.	3,179	
Chlorure de calcium.	$Ca + Ch^2$.	2,269 2,214	
Chlorure de barium.	$Ba + Ch^2$.	3,860 4,156	
Iodure de potassium.	$Ka + I^2$.	3,078 3,104	

M. P. Boullay s'est servi, pour prendre la densité des corps pulvérisés, de petits flacons, bouchés par un tube, usé à l'émeri. L'air adhérent aux poudres en a été séparé par un séjour plus ou moins prolongé sous la machine. Chaque expérience a été répétée trois fois, soit sur le corps cristallisé, soit sur le corps pulvérisé ou fondu ; et, comme les flacons devaient demeurer douze heures au moins dans le vide, ce travail eût été très-long, si M. Boullay n'eût été conduit, par suite même de cet inconvénient, à multiplier l'effet de la machine pneumatique, au moyen de plateaux mobiles, de cloches à robinet, et d'un tube de communication. Ce tube peut être formé de deux parties, dont l'une est destinée à recevoir de la chaux ou du chlorure de calcium. Cette disposition rend le plateau de la machine complètement inutile. Elle présente aussi l'avantage de garantir les cuirs des pistons de toute humidité ; sans cette précaution, leur gonflement rend le frottement si rude, qu'il

devient presque impossible de les faire jouer. Ce procédé permet aussi de multiplier à l'infini les évaporations et les dessiccations très-nombreuses que l'on pratique habituellement dans le vide; on évite encore par là de placer de l'acide sulfurique dans le voisinage des pompes. Il n'arrive, en effet, que trop souvent d'en faire jaillir dans le tube qui conduit l'air, de là sous les pistons qui peuvent en être gravement endommagés; en un mot, le service de la machine pneumatique n'est plus entravé par la durée des opérations, qui, lorsqu'une fois le vide est établi, en sont indépendantes; et cette machine se trouve à l'abri de toute altération.

M. Boullay passe ensuite à la discussion de ses résultats.

Dans toute combinaison chimique, plusieurs circonstances peuvent se présenter :

1°. Ou la pesanteur spécifique du composé sera la somme des pesanteurs spécifiques des composans;

2°. Ou elle sera différente, c'est-à-dire qu'il y aura contraction ou dilatation.

Or, la comparaison des nombres obtenus dans ces deux systèmes prouve évidemment que, dans la plupart des combinaisons binaires, la pesanteur spécifique du composé n'est pas égale à la somme de celles des composans.

On peut s'en convaincre en jetant les yeux sur le tableau suivant.

Sulfures	Formules.	Pesanteur spécifique trouvée.	Pesanteur spécifique calculée.	Différence, condensation.	Différence, dilatation.	Condensation ou dilatation, exprimée en fonction de l'unité.	
de mercure.	$Hg^2 + S$	8,124	7,737	— 0,387	......	0,952	
de plomb...	$Pb + S$	7,580	7,107	— 0,473	......	0,937	
d'arsenic...	$As^2 + S^3$	3,650	3,377	— 0,273	......	0,928	
d'antimoine.	$Sb^2 + S^3$	4,334	3,978	— 0,356	......	0,918	
d'étain.....	$St + S$	5,267	4,750	— 0,517	......	0,902	
d'étain.....	$St + S^2$	4,425	3,875	— 0,540	......	0,877	
de fer......	$Fe + S^2$	4,803	3,090	— 1,713	......	0,643	
Iodures							
d'argent....	$Ag + I$	5,614	6,555	....	+ 0,941	.....	1,167
de mercure.	$Hg + I$	6,320	6,912	....	+ 0,592	.....	1,093
de plomb...	$Pb + I^2$	6,110	6,634	....	+ 0,524	.....	1,085
de mercure.	$Hg^2 + I$	7,750	8,149	....	+ 0,399	.....	1,051
de potassium.	$bla + I^2$	3,104	2,333	— 0,771	......	0,752	

« Le tableau que je présente ici, dit l'auteur, n'est pas très-étendu. J'avais un grand désir de lui donner plus d'extension, d'y comprendre un plus grand nombre de classes, et un plus grand nombre d'espèces pour les deux classes qui y sont inscrites; mais on voit par quel genre de difficultés j'ai été arrêté. Il fallait satisfaire à la condition de prendre des corps solides, dont les élémens fussent connus eux-mêmes à l'état solide, et l'on voit de suite dans quel cercle étroit je me trouvais circonscrit.

« Quoi qu'il en soit, les données que j'ai pu réunir ne sont pas sans intérêt; examinons-les avec quelque détail.

« D'abord, on voit que les sulfures m'ont toujours présenté une contraction; les iodures, généralement une dilatation.

« Cherchant ensuite si la contraction était la même pour les corps qui offrent une même formule de composition atomique, je n'ai trouvé aucune analogie. On ne peut donc en déduire aucune conséquence à l'égard des sulfures et des iodures qui n'ont pas été examinés. Le petit nombre de faits que j'ai pu discuter, ne m'a pas même permis d'établir que la contraction observée dans les sulfures caractérisât essensiellement les composés de cette nature, et ce caractère est d'autant moins probable que les iodures observés offrent les deux genres de résultats.

« Le fait de la contraction ou de la dilatation dans les sulfures et les iodures m'a donc paru essentiel à constater (1), tant parce qu'il ajoute aux connaissances acquises

---

(1) Les résultats auxquels je suis parvenu se trouvent d'ailleurs confirmés par les curieuses recherches de M. Kupfer

que parce qu'il signale et détruit une erreur dans laquelle sont tombés plusieurs physiciens, qui se sont occupés de la question que j'examine aujourd'hui. Ils ont eu aussi pour objet de déterminer la pesanteur spécifique des corps ramenés à un même état, l'état solide, et se sont trouvés arrêtés à l'égard des corps qui n'ont pu être encore obtenus à cet état; mais, partant de cette hypothèse que, *dans l'union de deux corps à l'état solide, il n'y a ni dilatation, ni contraction*, ou que l'élément négatif seul la subit, ils se sont crus en droit de déduire, de la connaissance de la densité d'un composé et de l'un de ses élémens, la densité de l'autre élément; c'est ainsi que la densité de l'oxigène à l'état solide a été déduite de la densité d'un oxide et de celle d'un métal, celle du chlore de la même manière, et ainsi de suite.

« Or, les observations qui viennent d'être présentées sur les sulfures et les iodures, démontrent qu'on n'a pu parvenir par ce genre de calcul qu'à des résultats erronés; mais comme on aurait pu élever quelques objections contre le petit nombre d'exemples que j'ai tirés des sulfures et des iodures, j'ai jugé convenable d'employer un autre mode de vérification calculé sur des bases plus étendues.

« A cet effet, j'ai admis comme vraie la loi qu'il s'agissait de vérifier, et j'ai cherché quelle serait la densité

---

sur la pesanteur spécifique des alliages. (*Annales de Chimie et de Physique*, mai 1829.) Il résulte de ses expériences, qu'en général deux métaux ne peuvent se combiner sans éprouver une diminution ou une augmentation de volume.

de l'oxigène et celle du chlore déduites de celles d'un grand nombre d'oxides et de chlorures. »

Ces résultats se trouvent réunis dans un tableau qui fait voir que la densité de l'oxigène se trouverait représentée par des nombres extrêmement variables compris entre 1,25 et 5,88, ce qui indique nécessairement de grandes modifications, soit de contraction, soit de dilatation.

Les chlorures donnent des résultats encore plus saillans. Il résulte, en effet, de la densité du chlorure de potassium que le volume de ce composé binaire est moindre que le volume du métal qu'il renferme; résultat qui indique une énorme contraction, due sans doute à la grande affinité du chlore pour le potassium.

Il faut donc conclure de ces faits que, dans l'état actuel de nos connaissances, ce serait à tort que l'on voudrait se former une idée tant soit peu exacte de la densité, à l'état solide, des corps qui, comme l'oxigène et le chlore, n'ont pu encore être amenés à cet état.....

DISSERTATION *sur l'Ulmine (acide ulmique) et sur l'Acide azulmique.*

Deuxième thèse soutenue devant la Faculté des Sciences, par M. POLYDORE BOULLAY (1).

(Extrait.)

L'ULMINE, dont l'histoire n'est encore tracée que d'une manière très-imparfaite, et qui, désignée rarement sous

(1) A Paris, 1830. Chez Béchet, libraire, place de l'Ecole-de-Médecine.

son véritable nom, bien qu'entrevue à diverses reprises, paraît avoir peu fixé l'attention des chimistes, est néanmoins l'un des corps dont l'étude présente le plus haut degré d'intérêt. Les nombreuses circonstances qui lui donnent naissance, et les conséquences qui résultent de la transformation journalière et constante d'une foule de matières végétales en ulmine, sous des influences très-variées, de celle du bois en particulier, sa présence dans la terre végétale, dans le fumier, dans la sève des végétaux, montrent évidemment le rôle important qu'elle joue dans la nature. L'ulmine, en effet, paraît être l'un des plus précieux engrais que l'on connaisse; on pourrait dire l'engrais par excellence. Elle nous est offerte, d'ailleurs, en dépôts immenses, soit dans la terre d'ombre, soit dans le terreau et la terre de bruyère, soit enfin dans les tourbières. C'est à la tourbe, c'est à l'ulmine que la Hollande doit, sans contredit, la supériorité de ses produits agricoles. Les faits curieux qui composent l'histoire de l'ulmine sont restés épars dans un grand nombre des Mémoires et comme ignorés, faute d'un lien commun qui servît à rapprocher les phénomènes qui s'y rattachent; il pourrait donc n'être pas sans utilité de travailler à les rassembler et à les présenter sous leur vrai jour.

M. Boullay a cherché, d'une part, à classer sous le titre d'*ulmine* tous les produits signalés déjà sous différens noms, qui lui ont paru être identiques avec elle, et de l'autre, à établir les différences qui lui semblent devoir la faire distinguer de quelques produits avec lesquels elle a été confondue à tort; enfin, il a exposé de nouvelles circonstances, où elle se forme, son analyse,

et celle de ses composés salins : l'ulmine forme, en effet, de véritables sels avec les bases salifiables, puisqu'elle sature les alcalis eux-mêmes ; c'est ce qui l'a déterminé à convertir son nom en celui d'*acide ulmique*.

Voici, en abrégé, les faits détaillés dans le Mémoire de M. P. Boullay.

1°. L'acide ulmique, découvert dans les produits de l'exsudation de l'orme par M. Vauquelin, rencontré depuis dans le terreau, la terre d'ombre, dans la tourbe, et reproduit même artificiellement par M. Braconnot, se retrouve dans le fil écru, dont il forme la matière colorante, dans les produits de la distillation du bois, dans la suie, dans les matières végétales, incomplètement distillées, telles que les fumerons, et par suite dans la poudre du Bouchet. Il est aussi un des produits ordinaires de l'action des acides sulfurique ou hydrochlorique sur les matières végétales, telles que le bois, l'amidon, le sucre de cannes, l'alcool ; l'action des bases sur le sucre de raisin, le ligneux amilacé lui donne encore naissance.

L'action de l'acide sulfurique concentré sur le sucre de cannes est très-énergique. La matière ne tarde pas à brunir, à se charbonner ; mais on peut toutefois, en saisissant le point convenable, en retirer une petite quantité d'acide ulmique. On ne peut y parvenir avec l'acide hydrochlorique concentré, la réaction est trop impétueuse ; mais, au moyen de l'acide hydrochlorique faible et de la chaleur, on peut retirer du sucre de cannes une proportion notable d'une matière brune, en tout semblable à l'acide ulmique. Si l'on traite à froid une dissolution de sucre de cannes par l'acide sulfurique faible,

qu'on abandonne le mélange à lui-même, le sucre de cannes est au bout de quelque temps transformé tout entier en sucre de raisin. Ce nouveau produit n'est plus altérable par l'acide sulfurique concentré; on peut, en effet, triturer du sucre de raisin, ou de la mannite, avec de l'acide sulfurique concentré, sans qu'ils subissent aucune altération; si l'on sature l'acide, on retire ces substances dans leur état primitif; si l'on traite, au contraire, la dissolution de sucre de raisin par les bases alcalines à chaud, elle se colore aussitôt de plus en plus, et donne une liqueur brune, d'où les acides précipitent une poudre floconneuse, brune elle-même, qui paraît être de l'acide ulmique.

Le sucre de cannes, dans les mêmes circonstances, ne se colore pas, et ne paraît subir aucune altération, lors même qu'on prolonge pendant plusieurs heures l'influence de la base alcaline. Ces réactions inverses des mêmes agens sur les deux espèces de sucre, paraissent curieuses en ce qu'elles montrent évidemment qu'il existe entre ces produits des différences de constitution plus essentielles que celles qui sembleraient devoir résulter de la présence d'un atome d'eau en plus ou en moins.

2°. L'acide ulmique paraît différer du produit qui résulte de l'action de l'air ou des corps oxigénés sur les extraits, le tannin, l'acide gallique et les gallates, par sa couleur et sa solubilité dans l'alcool; on doit donc le distinguer de ce corps avec lequel il paraît avoir été confondu.

M. Dobereiner avait annoncé, en effet, que le gallate d'ammoniaque, exposé à l'air, se transformait en

ulmate d'ammoniaque; mais ces produits ne paraissent pas être identiques.

3°. La composition de l'acide ulmique est d'ailleurs la même que celle de l'acide gallique sec; mais sa capacité de saturation est beaucoup plus faible. L'analyse de ses sels établit entre son poids d'atome et celui de l'acide gallique sec le rapport de 5 à 1.

Il faut de grandes précautions pour arriver à la détermination exacte du carbone que ce corps renferme. Si l'on n'a pas broyé long-temps l'acide ulmique avec l'oxide de cuivre, et si l'on ne prolonge pas le feu long-temps encore après que le gaz paraît avoir cessé de se produire, on n'attaque pas les dernières portions de charbon, et, quelque soin que l'on mette à préparer l'expérience, on a toujours lieu de se défier de cette cause d'erreur. Le procédé suivi par M. P. Boullay diffère peu de celui que M. Prout a décrit. (*Annales de Chimie et de Phys.* tome XXXVI, page 366.)

Carbone.....	56,7;
Eau.........	43,3.
	100,0.

M. Berzelius a donné, pour la composition de l'acide gallique sec, c'est-à-dire, combiné à l'oxide de plomb, les nombres suivans :

Carbone.....	57,08;
Eau.........	42,92;
	100,00;

résultat qui s'exprime en volumes par la formule suivante :

$$H^6 C^6 O^3.$$

Ce rapprochement curieux tend à faire supposer que l'acide ulmique et l'acide gallique ne diffèrent que par de l'eau de cristallisation, différence qui, toutefois, en apporterait une notable dans leurs propriétés. Pour vérifier ce fait, on a traité par l'acide sulfurique concentré des cristaux d'acide gallique dans l'espérance de les ramener ainsi à l'état d'acide ulmique. L'action a été nulle à froid, ou s'est bornée du moins à la dissolution d'une petite quantité d'acide gallique; mais, en élevant un peu la température, on a obtenu une belle dissolution pourpre, et il s'est dégagé du gaz acide sulfureux. La liqueur était troublée par l'eau, comme la dissolution sulfurique d'acide ulmique; mais le précipité plus violet n'en avait pas toutes les propriétés. Il était insoluble dans l'alcool, se dissolvait au contraire dans la potasse, colorait la liqueur en pourpre, et se rapprochait beaucoup du produit dont on a parlé plus haut. Il est probable, d'après ces faits et d'après l'analyse de l'acide ulmique, que l'acide gallique et le gallate d'ammoniaque, exposés à l'air, ne se transforment pas, ainsi que M. Dobereiner l'a supposé, en acide ulmique et en ulmate d'ammoniaque, mais bien en un produit particulier qui demande une étude nouvelle, et qui doit être moins hydrogéné que l'acide gallique et l'acide ulmique. Pour faire l'analyse de l'acide ulmique, et pour déterminer sa capacité de saturation, il fallait préparer des ulmates insolubles.

M. Boullay s'était d'abord servi d'ulmate d'ammo-

niaque, mais il s'est bientôt aperçu que les précipites formés par ce sel dans les dissolutions de plomb et d'argent n'étaient insolubles qu'autant que l'ammoniaque était en excès, et qu'il se formait un sous-sel; tandis que si l'ulmate d'ammoniaque avait été préparé en saturant l'ammoniaque d'acide ulmique, cette dissolution précipitait bien encore le nitrate neutre d'argent mis en excès; mais le précipité, séparé par le filtre, se dissolvait dans l'eau pure, quand la liqueur saline, dans le sein de laquelle il se produit, s'était écoulée. L'addition d'une solution saline rend de nouveau le composé insoluble. Il se forme probablement, dans ce cas, un ulmate d'ammoniaque et d'argent. Il eut recours alors à l'ulmate de potasse préparé à chaud par la potasse pure et l'acide ulmique en excès; la solution fut maintenue pendant douze heures sur un excès d'acide ulmique à l'abri de l'air; sa saveur n'était plus alcaline, mais légèrement amère.

Avec le nitrate neutre d'argent, l'ulmate de potasse a donné un précipité dont la teinte rouge-marron était fort belle. Le précipité, lavé plusieurs fois à chaud, a fourni d'abord des eaux mères incolores; il commençait à leur communiquer une teinte rougeâtre lorsqu'il a été desséché. Lavé de nouveau, le sel n'a plus coloré les eaux de lavage. Par la dessiccation, l'ulmate d'argent s'est divisé en petits fragmens anguleux d'une nuance cuivreuse; son aspect était celui du sulfure de fer grossièrement pulvérisé.

Les précipités formés dans la solution d'ulmate de potasse, par le nitrate de plomb et le sulfate de cuivre, ont une nuance beaucoup plus noire.

L'ulmate de cuivre a été desséché avant d'être complètement lavé. On a achevé le lavage, apres l'avoir réduit en poudre. Tous ces sels, lavés avec soin et séchés à 120 c. dans le vide sur l'acide sulfurique, ont été analysés par la calcination.

Les ulmates métalliques prennent feu à une température bien inférieure au rouge. La combustion se propage ensuite et se termine d'elle-même, si on a soin toutefois de renouveler les surfaces.

L'ulmate d'argent a été trouvé formé de

	Trouvé.	Calculé.
Acide ulmique.....	71,43	71,85 ;
Oxide d'argent.....	28,57	28,15 ;
	100,00	100,00 ;

celui de plomb de

Acide ulmique.....	73,14	72,5 ;
Oxide de plomb. . .	26,86	27,5.
	100,00	100,0.

La proportion de l'acide ulmique, calculée d'après ces résultats, qui paraissent concorder assez exactement entre eux, serait 3682,34, sa formule étant

$$H^{28}\ C^{28}\ O^{14}\ (1).$$

Mais l'analyse de l'ulmate de cuivre s'écarte un peu de celles qui précèdent, et mérite peut-être plus de confiance. Je crois en effet que les eaux de lavage des ulmates de plomb et d'argent ont emporté un peu d'acide ulmique, puisqu'elles commençaient à se colorer, tandis que cet inconvénient n'a pu se reproduire

(1) $c = 75,33$.

avec l'ulmate de cuivre, qui a été desséché avant d'être complètement lavé.

Il résulte de son analyse qu'il est formé de

Acide ulmique....	89,5	88,9 ;
Oxide de cuivre....	10,5	11,1.
	100,0	100,0.

La proportion de l'acide ulmique devient donc 3945,45 et sa formule H^{30} C^{30} O^{15}.

On voit d'ailleurs que ces nombres établissent un rapport plus net, celui de 1 à 5 entre l'atome de l'acide gallique et celui de l'acide ulmique. Je crois donc qu'ils doivent être adoptés.

La faible capacité de saturation de l'acide ulmique est un fait important à remarquer, puisqu'il fait comprendre comment une grande quantité de ce précieux engrais, au moyen d'une très-petite proportion d'une base alcaline ou d'ammoniaque provenant de la décomposition des matières animales, peut être transmis aux plantes qu'il doit nourrir.

Les ulmates terreux, et celui de chaux particulièrement, ne semblent pas être totalement insolubles, et sont d'ailleurs capables de se maintenir long-temps dans un état de suspension tel qu'on les croirait dissous ; ils peuvent donc aussi concourir puissamment au grand phénomène de la nutrition des végétaux, et d'une manière d'autant plus sûre qu'ils ne seraient pas emportés, comme les ulmates alcalins, par les eaux pluviales.

Acide azulmique.

Le produit charbonneux, qui résulte de la décomposition spontanée de l'acide hydrocyanique, ne paraît pas

être un azoture de carbone, ainsi que M. Gay-Lussac l'avait supposé, mais bien un composé hydrogéné capable de se combiner aux bases salifiables, analogue à l'acide hydrocyanique lui-même, et que l'on peut désigner sous le nom d'*acide azulmique*, qui rappelle son analogie avec l'acide ulmique dans la plupart de ses propriétés physiques et chimiques, en même temps que la différence de sa composition.

Propriétés de l'acide azulmique.

« L'acide azulmique, dit l'auteur, n'est pas soluble dans l'eau à froid, et ne paraît pas l'être davantage à chaud.

« L'alcool ne le dissout pas non plus, soit à froid, soit à chaud.

« L'acide nitrique concentré le dissout à froid, et prend une belle nuance rouge-aurore ; l'eau trouble cette dissolution ; mais il est bien plus soluble encore dans les bases alcalines et l'ammoniaque.

« La liqueur prend une nuance très-foncée, analogue à celle de la dissolution d'ulmate de potasse, quoique cependant beaucoup plus rouge : les acides en précipitent une poudre d'un brun-rouge, très-légère, qui, lorsqu'elle est séchée, est terne et ne présente qu'imparfaitement l'éclat de l'acide ulmique. Sa couleur se rapproche alors de celle de l'encre de Chine. Les sels métalliques y produisent des précipités bruns, en décolorant complètement la liqueur. Par la chaleur, l'acide azulmique se décompose en hydrocyanate d'ammoniaque qui se sublime, et si l'on élève davantage la tempéra-

ture, on obtient un gaz combustible brûlant en bleu, que j'ai cru reconnaître, à son odeur, pour du cyanogène ; le résidu est du charbon.

« Je n'ai pu multiplier ces essais, ayant peu de matière à ma disposition, j'espère y revenir ; et d'ailleurs il m'importait préférablement de déterminer la composition élémentaire de ce produit curieux.

« Je me suis attaché spécialement à établir le rapport de l'azote au carbone, craignant d'être induit en erreur dans la détermination de l'hydrogène par la faible proportion que la matière paraît en contenir, et pensant aussi qu'elle ressortirait nécessairement de la discussion même des autres résultats.

« J'ai répété deux fois cette analyse, en me servant, pour la faire, du précipité formé par un acide dans la dissolution d'azulmate de potasse et convenablement purifié.

« J'ai trouvé constamment le rapport de 2 à 5 entre l'azote et le carbone. Si l'on admet ce rapport, ainsi que la décomposition de l'acide hydrocyanique pur en hydrocyanate d'ammoniaque et en acide azulmique, on peut se rendre compte des phénomènes au moyen d'une formule très-simple.

$$6\,(HC^2\,Az) = HC^2\,Az + H^3\,Az + (H^2\,C^{10}\,Az^4.)$$

« L'acide azulmique serait donc formé de 1 vol. d'hydrogène, 5 de carbone et 2 d'azote, en divisant par 2 la formule qui le représente, ou en poids de

Az^2	Azote.......	47,64 ;
C^5	Carbone.....	50,67 ;
H	Hydrogène...	1,69.
		100,00.

« La décomposition par le feu en hydrocyanate d'ammoniaque, cyanogène et charbon, s'expliquerait aisément de la manière suivante, en doublant la première formule.

$$2(H^2 C^{10} Az^4) = H Az C^2 + H^3 Az + (Az^6 C^{12}) + C^6.$$

« Poursuivant l'analogie qui me paraissait exister entre l'acide ulmique et l'acide azulmique, j'ai cherché à reproduire le dernier en chauffant de la gélatine avec de la potasse. Le même composé paraît en effet se former, lorsque l'on soumet les matières animales à des réactions analogues à celles qui transforment les matières végétales en acide ulmique ; telle est celle de la potasse sur la gélatine. On pourrait donc, d'après cette analogie, qui se retrouve aussi dans les propriétés physiques et chimiques de ces deux corps, le désigner sous le nom d'*acide azulmique*, qui exprime en même temps la différence de leur nature chimique.

« L'acide azulmique résulte non-seulement de la décomposition spontanée de l'acide hydrocyanique, mais de celles de l'hydrocyanate d'ammoniaque, du cyanogène dissous dans l'eau, de la réaction de ce gaz sur les bases ; en un mot, on le rencontre à tous pas, lorsqu'on s'occupe des composés du cyanogène.

« L'action de l'acide nitrique faible sur la fonte, c'est-à-dire, sur le charbon très-divisé qu'elle contient, donne naissance à une matière azotée qui présente les principales propriétés de l'acide azulmique.

« L'acide azulmique paraissant d'ailleurs se combiner avec l'acide nitrique concentré qui le dissout, on est porté à croire que les tannins artificiels ne sont autre

chose qu'une combinaison de ce corps avec l'acide nitrique, ou du moins qu'ils contiennent un produit très-analogue. »

ANALYSE *de quelques produits des usines à plomb d'Angleterre ; préparation de diverses combinaisons salines fusibles.*

PAR Mr P. BERTHIER.

MM. Coste et Perdonnet ayant déposé à l'Ecole des Mines une très-belle collection métallurgique, relative au traitement des minerais de plomb, qu'ils ont recueillie dans le voyage qu'ils viennent de faire en Angleterre, je me suis empressé d'examiner cette collection pour la comparer à celles qui proviennent des usines du continent. Je vais faire connaître la composition des produits qui m'ont présenté quelque chose de particulier. Comme parmi ces produits il y en a quelques-uns qui sont très-fusibles, et qui renferment des élémens qu'on n'avait pas encore rencontrés combinés entre eux, j'ai été conduit, pour me rendre compte de leur fusibilité, à faire un assez grand nombre d'expériences synthétiques sur les combinaisons des fluorures, chlorures et sulfures avec différens sels. Je décrirai sommairement ces expériences qui, indépendamment de l'intérêt scientifique qu'elles me semblent offrir, pourront contribuer à perfectionner la métallurgie et la docimasie.

Alston-Moor. Le minerai d'Alston-Moor est de la galène mêlée d'un peu de blende et de carbonate de plomb.

Après qu'on l'a grillé, on le fond au fourneau écossais, et l'on repasse les scories qui proviennent de ce premier travail au fourneau à manche. Les scories qui s'écoulent de ce dernier fourneau sont compactes, d'un noir métalloïde comme les scories de forges, homogènes, grenues, à grains fins, cristallins et brillans, très-fortement magnétiques. L'acide muriatique les attaque très-facilement. Elles sont composées de

Silice..............	0,285 ;
Protoxide de fer.....	0,250 ;
Chaux..............	0,240 ;
Oxide de zinc.......	0,106 ;
Alumine............	0,070 ;
Oxide de plomb.....	0,030 ;
Magnésie..........	traces.
	0,981.

Elles fondent très-bien au creuset brasqué, avec addition de 0,16 de quarz, et produisent un verre transparent de couleur un peu enfumée, recouvert de grosses grenailles de fonte.

A Alston-Moor on fait passer les fumées de tous les fourneaux dans une longue cheminée, sur les parois de laquelle les poussières et toutes les matières condensables se déposent. On recueille ces matières de temps à autre. A l'entrée de la cheminée près des fourneaux, elles sont fortement agglomérées, et forment des masses criblées de cavités arrondies, très-pesantes, à cassure unie, matte, d'un gris clair, nuancée de jaunâtre et de rougeâtre. Elles sont composées de

Sulfate de plomb....	0,656 ;
Oxide de plomb....	0,102 ;
Oxide de zinc......	0,138 ;
Oxide de fer......	0,034 ;
Silice et alumine....	0,056 ;
Sulfure de plomb...	0,014.
	1,000.

Elles ont dû être dans un état de mollesse voisin de la liquidité.

Il se forme un composé analogue à l'entrée des cheminées des fourneaux à réverbère de Conflans, en Savoie, dans lesquels on traite de la galène à peu près pure. Un échantillon, recueilli il y a deux ans, et qui était compacte, jaunâtre, opaque, et à cassure unie, un peu luisante, a donné à l'analyse,

Sulfate de plomb................	0,390 ;
Oxide de plomb..................	0,426 ;
Silice, alumine, chaux, oxide de fer.	0,174.
	0,990.

Le sulfate de plomb provient du sulfure volatilisé, et qui se brûle dans l'air. Ce sulfate ne se fondrait pas dans les cheminées s'il était pur, car la chaleur blanche est à peine suffisante pour le ramollir ; mais sa fusion est, sans aucun doute, déterminée, dans cette circonstance, par son mélange avec l'oxide de plomb. En effet, j'ai trouvé, par expérience, qu'il ne faut qu'une très-petite quantité de cet oxide pour donner une très-grande fusibilité au sulfate de plomb. J'ai essayé les mélanges suivans :

Sulfate de plomb.	$37^g,91$-2 at.	$37^g,91$-4 at.	$37^g,91$-8 at.
Litharge.	13 ,95-1	6 ,98-1	3 ,49-1
	51 ,86	44 ,89	41,40.

Ils sont devenus tous les trois aussi liquides que de l'eau au blanc naissant, et ils ont produit des émaux blancs, translucides, à cassure plus ou moins cristalline: l'émail du premier mélange avait une structure décidément fibreuse, et l'on voyait même dans les cavités quelques petits cristaux transparens. Lorsqu'on emploie la litharge dans la proportion de $1^{at.}$ 27,89 pour 1 at. de sulfate de plomb 37,91, il se forme un sous-sulfate extrêmement fusible, incolore, et qui a une grande tendance à cristalliser, de telle sorte que lorsqu'on le fait refroidir avec les précautions convenables, il offre de grands cristaux prismatiques, incolores et transparens. Pour peu que l'on augmente la proportion de la litharge, la matière se colore en jaune-serin ou en jaune-paille.

Rédruth en Cournouailles. Le minerai de Rédruth est une galène riche en argent, qui rend à l'essai sur les usines 0,70 à 0,72 de plomb. On grille ce minerai pendant douze heures dans un four à réverbère, par charges de douze quintaux; puis on le transporte dans un autre four à réverbère, où l'on achève de le griller, pour en extraire le plomb, en y ajoutant quelques fondans. Les scories sont rejetées. Un échantillon de ces scories, provenant d'une opération dans laquelle on n'avait probablement pas ajouté de fluate de chaux, a été trouvé composé de,

Silice............	0,350 ;
Protoxide de fer....	0,225 ;
Chaux............	0,190 ;
Oxide de plomb.....	0,120 ;
Oxide de zinc......	0,060 ;
Alumine...........	0,035 ;
Soufre et charbon...	trace.
	0,980.

Cette scorie était compacte, d'un noir légèrement métalloïde, à cassure grenue, un peu écailleuse, lamellaire et magnétique : elle ressemblait à un basalte. Essayée avec quatre parties de flux noir, qui furent nécessaires pour obtenir une bonne fusion, elle a produit 0,08 de plomb métallique.

On recueille à l'entrée des cheminées des fours à réverbère de fusion une matière compacte, mamelonnée, vitreuse, opaque, et d'un jaune brun de résine, qui est composée de

Silice..........	0,206 ;
Oxide de plomb.	0,712 ;
Alumine.......	0,074 ;
Chaux.........	0,002 ;
Oxide de fer....	trace.
	0,994.

Cette matière est évidemment produite par l'action qu'exercent sur les briques les fumées du plomb qui tapissent la cheminée, et qui se fondent et coulent le long des parois dans les instans où l'on donne de forts coups de feu.

Grassington, près Skipton, en Yorkshire. A Grassington, les minerais que l'on traite sont des mélanges de galène et de carbonate de plomb, qui ont pour gangues ordinaires du carbonate de chaux et du sulfate de baryte. On en fond 18 quintaux à la fois dans un four à réverbère, tantôt avec addition, tantôt sans addition de spath-fluor. On procède par grillages et coups de feu alternatifs : après chaque grillage, on brasse le minerai avec de la houille menue ou du fraisil de Coke. On repousse les scories vers l'autel, et on dessèche le bain de plomb avec de la chaux. Quand on ajoute du spath-fluor, les scories entrent en pleine fusion : quand on n'en ajoute pas, ou qu'on n'en ajoute que très-peu, elles s'agglomèrent, mais ne fondent pas : alors elles sont d'un blond pâle, un peu poreuses, tellement tendres qu'elles tachent les doigts, et elles contiennent beaucoup de très-petites grenailles de plomb. On les repasse au fourneau à manche. Un échantillon de ces dernières scories a été trouvé composé de

Fluorure de calcium	0,015	ou	fluorure de calcium.	0,015;
Baryte	0,335		sulfate de baryte	0,510;
Chaux	0,045		sulfate de chaux	0,106;
Plomb en partie oxidé	0,340		plomb en partie oxidé	0,340;
Oxide de fer	0,030		oxide de fer	0,030.
Acide sulfurique	0,235			
	1,000.			1,001.

Fondues avec deux parties de flux noir, elles deviennent extrêmement fluides, et elles rendent 0,24 à 0,25 de plomb métallique.

Lea, près Matloc en Derbyshire. On distingue, à Lea, deux sortes de minerais, savoir, de la galène pure et de la galène mêlée de carbonate de plomb et de sulfate de baryte. On a trouvé, dans un échantillon de ce dernier minerai :

Galène..............	0,55;
Carbonate de plomb...	0,23;
Sulfate de baryte.....	0,19;
Argile..............	0,03.
	1,00.

Il est probable qu'on ne cherche pas à en séparer le sulfate de baryte par le lavage, de peur de perdre le carbonate de plomb.

On mélange ces deux minerais ensemble, à peu près à parties égales, et on en traite 16 quintaux à la fois au four à réverbère. On grille d'abord pendant deux ou trois heures : cette opération produit beaucoup de plomb qui résulte de la réaction du carbonate de plomb sur la galène : on ajoute ensuite au minerai grillé 9 parties d'un fondant composé de spath-fluor et de spath calcaire, dans la proportion d'environ :

Spath-fluor lamellaire......	0,75;
Spath calcaire lamellaire....	0,25.
	1,00.

On donne un coup de feu, et l'on fait écouler le plomb métallique et les scories fusibles : il reste sur la sole d'autres scories molles, mais qui ne se liquéfient pas tout-à-fait ; on les sèche avec de la chaux, puis on les

retire du fourneau, et on les fond au fourneau à manche avec du minerai pauvre, etc. Quant aux scories fusibles, on les rejette comme trop pauvres pour qu'elles méritent d'être passées au fourneau à manche. Deux échantillons de scories fusibles rapportés, l'un par M. Dufresnoy et l'autre par MM. Coste et Perdonnet, ont été trouvés composés de

Fluorure de calcium.....	0,160	— 0,136;
Baryte..................	0,164	— 0,197;
Chaux...................	0,178	— 0,225;
Oxide de plomb.........	0,159	— 0,066;
Oxide de fer...........	} 0,045	— 0,020;
Oxide de zinc..........		— 0,020;
Acide sulfurique........	0,278	— 0,320;
Acide carbonique et perte.	0,016	— 0,016;
	1,000	1,000;

ou Fluorure de calcium.....	0,160	— 0,136;
Sulfate de baryte........	0,250	— 0,300;
Sulfate de chaux........	0,225	— 0,330;
Sulfate de plomb........	0,220	— 0,090;
Oxide de fer............	} 0,045	— 0,020;
Oxide de zinc...........		— 0,020;
Chaux...................	0,080	— 0,088;
Acide carbonique et perte.	0,020	— 0,016.
	1,000	1,000.

Ces scories sont compactes, d'un gris très-clair un peu jaunâtre, luisantes dans l'intérieur des bulles, à cassure grenue et mate : elles sont quelquefois mélangées de

très-petites parcelles mates. Lorsqu'on les traite par l'acide nitrique, il se dissout du sulfate de chaux, du fluate de chaux, du fer, du zinc et un peu de plomb, et le résidu se compose de sulfate de baryte, de sulfate de plomb et de fluate de chaux.

Pour en faire l'analyse, on les a chauffées au creuset d'argent avec 2 parties de carbonate de soude et $\frac{1}{2}$ partie de nitre; le mélange s'est fondu avec une grande facilité, et il est devenu parfaitement liquide : on a délayé la matière dans l'eau et filtré; on a précipité l'acide fluorique et l'acide sulfurique contenus dans la liqueur, le premier par un sel de chaux, et le second par un sel de baryte; on n'y a jamais trouvé que très-peu d'acide fluorique; la presque totalité du fluate de chaux résiste à l'action décomposante du carbonate alcalin et se retrouve dans la partie insoluble. On a traité celle-ci par l'acide acétique, en ayant soin de chasser l'excès d'acide par une évaporation ménagée, et il reste du fluate de chaux pur ou coloré par un peu de fer : quant à la dissolution acétique qui contenait la baryte, le plomb, le fer, le zinc et de la chaux, on a suivi deux procédés pour l'analyser : 1° on en a précipité toute la baryte et tout le plomb par l'acide sulfurique, on a dosé les deux sulfates ensemble, et on en a séparé ensuite le sulfate de plomb au moyen de la potasse caustique liquide, puis on a précipité le fer par l'ammoniaque en excès, le zinc par un hydrosulfate, et la chaux par un oxalate; 2° on a précipité le plomb, le fer et le zinc par un hydrosulfate, la baryte par l'acide sulfurique et la chaux par un oxalate, en ayant soin de saturer la liqueur d'ammoniaque; on a repris le précipité métallique par l'acide

nitrique faible, on a précipité le plomb par l'acide sulfurique, etc.

Si l'on supposait que l'oxide de plomb fût libre dans les scories, elles renfermeraient, la première, 0,315 de sulfate de chaux, et 0,038 de chaux libre; et la seconde, 0,37 de sulfate de chaux, et 0,072 de chaux libre.

Les scories non fondues, qui restent sur la sole du four à réverbère, ne sont pas homogènes. La substance dominante est d'un gris clair, et mate comme la scorie fusible; mais elle est sensiblement poreuse et mélangée de parties blanches, terreuses, mates, qui paraissent être de la chaux, et de beaucoup de parties lamelleuses brillantes, qui ont tous les caractères de la galène. Elles sont sensiblement magnétiques. Quand on les traite par l'acide acétique, il y a une très-légère effervescence due au dégagement d'un peu d'acide carbonique, et il se dissout de la chaux et un peu de sulfate de chaux à froid : si l'on fait bouillir, il se dissout de la chaux, du zinc et du fer, qui se trouve dans la liqueur à l'état de protoxide, du moins pour la plus grande partie : le résidu est noir; en le traitant par l'acide nitrique à une douce chaleur, il se dissout beaucoup de plomb, du fer, du zinc, de la chaux, et il reste un mélange de sulfate de baryte, de sulfate de plomb et de fluate de chaux, qui contient un peu de soufre. On a fait l'analyse de ces scories, en les fondant au creuset d'argent avec 2 parties de carbonate de soude et 1 partie de nitre, etc.

Deux échantillons, l'un contenant beaucoup de galène et l'autre pur, ont donné les résultats suivans :

Fluorure de calcium........	0,072	— 0,085 ;
Baryte....................	0,144	— 0,160 ;
Chaux....................	0,147	— 0,170 ;
Oxide de plomb....	0,088	— 0,220 ;
Plomb métallique..........	0,152	— 0,017 ;
Oxide de fer..............	0,154	— 0,055 ;
Oxide de zinc..	0,072	— 0,080 ;
Oxide de cadmium.........	trace	trace ;
Acide sulfurique...........	0,117	— 0,199 ;
Soufre....................	0,024	— 0,003 ;
Acide carbonique et perte...	0,030	— 0,011 ;
	1,000	1,000 ;

ou

Fluorure de calcium.......	0,072	— 0,085 ;
Sulfate de baryte..........	0,220	— 0,244 ;
Sulfate de chaux..........	0,016	— 0,056 ;
Sulfate de plomb..........	0,120	— 0,300 ;
Oxide de fer..............	0,154	— 0,056 ;
Oxide de zinc.......... ..	0,072	— 0,080 ;
Oxide de cadmium.........	trace	trace ;
Chaux....................	0,140	— 0,147 ;
Galène....................	0,176	— 0,020 ;
Acide carbonique et perte....	0,030	— 0,012.
	1,000	1,000.

Ces scories se fondent très-bien avec 2 parties de flux noir, et produisent 0,20 à 0,21 de plomb ductile. Si l'on admettait que l'acide sulfurique s'y trouvât combiné avec la chaux, elles renfermeraient, la première, 0,106 de sulfate de chaux et 0,103 de chaux, et

la seconde 0,186 de sulfate de chaux et 0,093 de chaux libre. Les scories non fondues diffèrent des scories fondues, principalement en ce qu'elles renferment moins de fluorure de calcium et plus de chaux libre que celles-ci : il paraît évident, d'après cela, que c'est le fluorure de calcium qui fait l'office de fondant, tandis qu'au contraire la chaux caustique s'oppose à la fusion. L'addition du fluorure de calcium a pour effet essentiel de séparer la plus grande partie du sulfate de baryte ; l'addition de la chaux en certaine dose a pour effet de décomposer le sulfate de plomb, qui sans cette addition entrerait en combinaison dans la scorie fusible, et serait par là en grande partie soustrait à l'action réduisante de la galène ou du charbon ; et comme, pour atteindre ce but, il paraît nécessaire d'employer un excès de chaux, il en résulte que les scories qui se forment dans le four à réverbère se partagent en deux parties, l'une fusible, qui se sépare par liquation, en entraînant une certaine quantité de sulfate de plomb, et l'autre pâteuse, mais non coulante, qu'on peut considérer comme un mélange d'oxide de plomb, de chaux, de matte et d'oxides de fer et de zinc, imbibés de scorie fusible.

Spath-fluor et sels. Pour apprécier la capacité fondante du fluorure de calcium, après m'être assuré que les sulfates de baryte, de chaux et de plomb ne forment point entre eux de combinaisons fusibles, et que même les deux premiers sulfates ne se fondent pas avec le sous-sulfate de plomb, j'ai fait les expériences suivantes.

J'ai chauffé graduellement jusqu'à 50° pyrométriques environ

Spath-fluor.........	9g,87 — 1 at.	19g,74 — 2 at.
Sulfate de baryte...	29 ,16 — 1 at.	29 ,16 — 1
	39 ,03	48 ,90.

Le premier mélange s'est fondu, mais sans devenir parfaitement liquide. La matière refroidie était boursoufflée dans quelques parties, et à cassure grenue cristalline ; les parois des cavités étaient polyédriques, et l'on apercevait çà et là quelques petits cristaux prismatiques.

Le second mélange s'est complètement liquéfié, et a produit une matière compacte, à cassure légèrement cristalline, un peu translucide ; mais elle ne présentait aucun indice de cristaux.

J'ai chauffé comme ci-dessus.

Spath-fluor.			
19g,74 — 2 at.	9g87 — 1 at.	4g,93 — 1 at.	2g,47 — 1 at.
Sulfate de chaux calciné.			
17 ,14 — 1	17 ,14 — 1	17 ,14 — 2	17 ,14 — 4
36 ,88	27 ,01	22 ,07	19 ,61.

Les trois premiers mélanges se sont complètement fondus ; mais le second beaucoup plus facilement que les deux autres. La matière provenant du premier mélange était compacte, à cassure inégale, et ne présentait que de faibles indices de cristallisation. La matière provenant du second mélange était d'un blanc un peu nacré, translucide, cristalline, composée de grandes lames entre-croisées en divers sens, et il y avait dans les cavités quelques cristaux dont on aurait pu mesurer les

angles. La matière provenant du troisième mélange était compacte, sans bulles, blanche, légèrement translucide, à cassure grenue, lamellaire, à lames très-éclatantes.

Le quatrième mélange n'est pas entré en pleine fusion; mais il s'est fortement ramolli. La matière était très-bulleuse, blanche, opaque, à cassure grenue, à grains très-fins : la surface intérieure des bulles était polyédrique.

On a soumis à la même chaleur que les essais précédens trois mélanges de spath-fluor et de sulfate de plomb, savoir :

Spath-fluor.....	9g,87—1 at.	4g,98—1 at.	4g,98—1 at.
Sulfate de plomb.	37 ,91—1	37 ,91—2	75 ,82—4
	47 ,78	42 ,89	80 ,80.

Le premier mélange, composé de

Spath-fluor......	0,210,
Sulfate de plomb.	0,790,

s'est fondu avec la plus grande facilité, et est devenu liquide comme de l'eau. La matière était compacte, à cassure pierreuse, inégale, un peu luisante, opaque, ne présentant aucun indice de cristallisation.

Le second mélange, composé de

Spath-fluor......	0,116,
Sulfate de plomb.	0,884,

s'est fondu aussi facilement que le précédent, et a acquis la même liquidité. La matière était compacte, pierreuse, d'un blanc un peu jaunâtre.

Le troisième mélange s'est fondu, mais sans prendre

une liquidité complète. La matière était remplie de petites bulles, ce qui lui donnait l'apparence d'une pierre-ponce, grenue, et s'égrenant sous l'ongle, un peu jaunâtre, et n'offrant aucun indice de cristallisation.

Lorsqu'on ajoute de la chaux ou du carbonate de chaux à un mélange de spath-fluor et de sulfate de plomb, ce sulfate est décomposé, du moins en partie, et il se forme un composé fusible de spath-fluor et de sulfate de chaux mêlé de litharge. En effet

1 at. de spath-fluor......	9g,87 —	0,181,
1 at. de sulfate de plomb.	37,91 —	0,690,
1 at. de chaux...........	7,12 —	0,129,
	54,90	1,000,

sont promptement devenus très-fluides, et la matière était d'un gris pâle, lamelleuse, cristalline dans la plus grande partie de sa masse, mais le fond du culot était jaune; ce qui annonce qu'il s'y était accumulé de la litharge.

On vient de voir que les sulfates de baryte, de chaux et de plomb se fondent très-bien, chacun séparément, avec le spath-fluor : lorsque ces trois sulfates sont réunis, ils forment, avec cette substance, des composés qui se fondent encore plus facilement. Un mélange formé de

Spath-fluor.............	0,20,
Sulfate de baryte.........	0,25,
Sulfate de chaux calciné...	0,30,
Sulfate de plomb.........	0,25,
	1,00,

a pris une liquidité parfaite à la chaleur blanche nais-

sante. La matière refroidie était compacte, à cassure inégale, presque unie, mate, blanche et opaque; elle ressemblait parfaitement aux scories fusibles de Lea; aussi s'en rapproche-t-elle beaucoup par sa composition. Cette matière, fondue avec 2 parties de flux noir, ne produit que 0,035 de plomb; mais, en y ajoutant en même temps 0,10 de fer métallique on peut en extraire 0,14 à 0,15 de plomb, et la scorie, qui se fond aisément, est compacte, à cassure grenue, et colorée en brun-noir par du sulfure de fer.

1 at. de spath-fluor.	9g,87,
1 at. de sulfate de cuivre anhydre. . .	19,94,
	29,81,

chauffés dans un creuset de platine, sont devenus parfaitement liquides au rouge vif. Le composé était compacte, à cassure très-cristalline brillante, d'un rouge de brique pâle; mais cette couleur ne lui est pas propre; elle lui est communiquée par une petite quantité d'oxide de cuivre provenant de la décomposition d'un peu de sulfate. Le composé pur serait d'un blanc nacré. L'eau le décompose très-facilement, et dissout tout le sulfate de cuivre. Lorsqu'on le chauffe à la chaleur blanche, il bouillonne et se boursouffle; il s'en exhale des vapeurs épaisses d'acide sulfurique; il devient de plus en plus pâteux, et il finit par perdre complètement sa fusibilité; alors le résidu n'est plus qu'un mélange de spath-fluor et d'oxide de cuivre. Si l'on ajoutait de la silice au mélange, il se dégagerait de l'acide fluosilicique, et il resterait un composé de fluo-silicate et de sulfate de chaux, mêlé d'oxide de cuivre.

Le spath-fluor se fond facilement aussi avec le persulfate de fer anhydre ; mais le composé se détruit presque aussitôt qu'il s'est fondu, avec dégagment d'acide sulfurique anhydre.

Il paraît donc que le fluorure de calcium a la propriété de former des combinaisons très-fusibles avec tous les sulfates, mais que ces composés ne peuvent subsister qu'à des degrés de chaleur inférieurs à celui que le sulfate qu'ils contiennent peut supporter sans perdre son acide sulfurique.

Le spath-fluor formant avec les sels infusibles beaucoup de combinaisons fusibles, il était aisé de prévoir qu'il fondrait très-facilement avec les sels fusibles par eux-mêmes ; c'est effectivement ce que l'on a vérifié par les expériences suivantes. Les essais au chalumeau apprennent, d'ailleurs, qu'il forme du verre avec le borax et avec le phosphate de soude.

Spath-fluor.	19g,74—1 at.	19g,74—2 at.
Sulfate de soude anhydre.	35 ,48—1	17 ,84—1
	55 ,22	37 ,58

se sont complètement fondus à la chaleur blanche. Le premier mélange est devenu extrêmement fluide ; la matière a pris un très-grand retrait en se refroidissant, et elle était compacte, à cassure grenue, cristalline, et fortement translucide.

Le second mélange n'est pas devenu aussi liquide que le premier. La matière refroidie ressemblait à la précédente, mais elle était plus tenace et plus dure.

3 at. de spath-fluor.....	29g,61,
1 at. de borax fondu....	25 ,25,
	54 ,86,

se sont fondus sans bouillonnement et sans boursoufflement à la chaleur blanche, et sont devenus bien liquides, quoiqu'un peu pâteux. La matière refroidie était compacte, à cassure écailleuse, luisante, présentant beaucoup de petites lamelles fortement translucides : elle ressemblait à un grès lustré.

Chlorures et sels. La propriété fondante du spath-fluor, et l'action bien connue du chlorure de calcium sur les sulfates de baryte et de strontiane, m'ont donné l'idée d'examiner la manière dont se comportaient différens chlorures avec les sulfates.

1 at. de chlorure de sodium......	14g,67,
1 at. de sulfate de baryte.........	29 ,16,
	43 ,83,

ou

1 at. de chlorure de barium......	25g,99,
1 at. de sulfate de soude........	17 ,84,
	43 ,83,

deviennent promptement extrêmement liquides, et produisent une matière compacte, homogène, un peu translucide, à cassure inégale et cristalline, et présentant même, dans les cavités, quelques indices de cristaux réguliers.

1 at. de chlorure de sodium.....	14g,67,
1 at. de sulfate de plomb......	37 ,91,
	52 ,58,

ou

1 at. de chlorure de plomb......	34g,74,
1 at. de sulfate de soude........	18 ,17,
	52 ,91,

se fondent complètement au rouge sombre. Le mélange bouillonne continuellement et répand dans l'air une fumée blanche, très-épaisse de chlorure de plomb. La matière refroidie est compacte, grise, faiblement translucide et à cassure écailleuse.

Deux mélanges de chlorure de barium et de sulfate de baryte, faits comme il suit, sont devenus liquides comme de l'eau au blanc naissant.

Chlorure de barium.	25g,99—1 at.	25g,99—1 at.
Sulfate de baryte....	29 ,16—1	58 ,32—2
	55 ,15	84 ,31.

La matière provenant du premier mélange était compacte, blanche, fortement translucide, écailleuse, lamelleuse, cristalline.

La matière provenant du second mélange ressemblait parfaitement à un marbre blanc salin.

1 at. de chlorure de calcium.......	13g,97,
1 at. de sulfate de chaux anhydre...	34 ,28,
	48 ,25,

se sont fondus en pâte bien liquide à la chaleur blanche. La matière refroidie était compacte, translucide et noire, transparente dans quelques parties, à cassure très-cristalline, et elle renfermait de petits cristaux prismatiques dans les cavités. Elle tombait promptement en déliquescence à l'air.

J'ai essayé deux mélanges de chlorure de barium et de sulfate de plomb, savoir :

Chlorure de barium.	25g,99 — 1 at.	12g,99 — 1 at.
Sulfate de plomb ..	37 ,91 — 1	37 ,91 — 2
	63 ,90	50 ,90 ,

ou

Chlorure de plomb..	34g,74 — 1 at.	17g,37 — 1 at.
Sulfate de baryte....	29 ,16 — 1	14 ,58 — 1
Sulfate de plomb...		18 ,95 — 1
	63 ,90	50 ,90.

Les deux mélanges se sont fortement ramollis, mais sans se fondre complètement, et ont produit un émail blanc, très-bulleux, translucide et à cassure grenue. Il y a eu pendant tout le temps qu'a duré l'opération une volatilisation très-considérable de chlorure de plomb.

Les trois essais qui suivent font voir qu'il ne faut qu'une très-petite quantité de chlorure de plomb pour faire fondre le sulfate du même métal. On a chauffé graduellement

Sulfate de plomb....	37g,91-1 at.	37g,91-2 at.	37g,91-4 at.
Chlorure de plomb.	34 ,74-1	17 ,37-1	8 ,69-1
	72 ,65	55 ,28	46 ,60.

Les trois mélanges se sont fondus avec la plus grande facilité, et ont pris une liquidité parfaite : pendant l'opération, il s'est volatilisé beaucoup de chlorure de plomb, qui donnait à la flamme du foyer une couleur blanche livide. La matière provenant du premier mélange formait un émail blanc, un peu bulleux, à structure cristalline, et contenait des cristaux aciculaires,

transparens dans les cavités. La matière provenant des deux derniers mélanges avait une structure peu cristalline, et la cassure presque unie.

On a vu qu'à Lea les crasses infusibles qui restent dans le four à réverbère après la dernière coulée, sont riches en plomb, et qu'elles sont traitées au fourneau à manche avec des minerais pauvres, etc. Il résulte de ce traitement des scories coulantes et qui sont compactes, d'un noir brun, à cassure grenue et mate. Ces scories fondent très-bien avec deux parties de flux noir, mais sans donner la plus petite trace de plomb; elles sont attaquables, mais incomplètement, par l'acide acétique, avec dégagement d'hydrogène sulfuré : l'acide dissout beaucoup de baryte et de chaux, et un peu de fer et de zinc. L'acide muriatique concentré les attaque complètement, et laisse un résidu gélatineux qui se compose de silice et de fluate de chaux, substances qu'on peut séparer l'une de l'autre au moyen de la potasse caustique liquide. Pour faire l'analyse complète de ces scories, on a employé, d'une part, l'action de l'acide muriatique, et, d'un autre côté, pour vérification, l'action du carbonate de soude et du nitre par voie sèche comme pour les scories du four à réverbère. Le résultat a été :

Fluorure de calcium......	0,134;
Silice..................	0,130;
Baryte.................	0,300;
Chaux..................	0,185;
Protoxide de fer..........	0,145;
Oxide de zinc............	0,025;
Plomb..................	0,010;
Alumine................	0,020;
Oxide de manganèse......	trace;
Soufre.................	0,070.
	1,019.

Ces produits immédiats ne sont pas ceux qui existent dans la scorie ; une partie de chaque terre et de chaque métal doit s'y trouver, non à l'état d'oxide, mais à l'état de sulfure ; en sorte que la combinaison doit être formée de sulfures, de fluorures et de silicates. N'ayant aucune donnée qui puisse guider dans le partage qu'il y aurait à faire de l'oxigène et du soufre entre les divers métaux, je me bornerai à indiquer que les 0,300 de baryte équivalent à 0,331 de sulfure de barium, qui contiennent 0,063 de soufre ; et que les 0,145 de protoxide de fer équivalent à 0,183 de protosulfure, qui contiennent 0,068 de soufre, d'où il suit que le barium ou le fer sont à peu près suffisans pour saturer tout le soufre qui entre dans la composition de la scorie.

On obtient un composé fort analogue à la scorie du fourneau à manche de Lea en chauffant ensemble :

15 de spath-fluor ;
15 de sable quarzeux ;
34 de sulfure de barium ;
15 de chaux ;
15 de battitures de fer ;
6 d'oxide de zinc.

———

100.

Le mélange fond en pâte molle à la chaleur de 50 à 60° pyrométriques, et produit une masse homogène, compacte, un peu bulleuse, à bulles luisantes, et renferment quelques petits cristaux, d'un noir foncé, non métalloïde, à cassure unie et un peu luisante. Les sulfures alcalins peuvent donc se combiner par la voie sèche avec les fluosilicates.

Il résulte de tout ce qui précède et de ce que j'ai déjà fait connaître dans un autre Mémoire (*Annales de Chimie*, t......, p......), que les fluorures, les chlorures et même les sulfures forment avec plusieurs sels des combinaisons très-fusibles. Ces combinaisons sont, en général, très-faibles, puisque l'eau les décompose complètement, quand l'un des principes élémentaires est soluble. On trouve dans la nature des composés analogues; la topaze, la picrinite, certains micas, l'apatite, le chlorophosphate, et le chloroarséniate de plomb; mais quelques-uns sont infusibles.

Sulfures et sels. Je citerai encore l'exemple suivant de combinaisons d'un sulfure avec un sel :

1 at. de sulfure de barium.........	21g,16,
et 1 at. de sulfate de soude anhydre...	17 ,84,
équivalant à	39 ,00,
1 at. de sulfure de sodium.........	9g,84,
1 at. de sulfate de baryte.........	29 ,16,
	39 ,00,

se fondent à la chaleur blanche en une pâte bien liquide. La matière refroidie est compacte, d'un vert olivâtre, opaque, à cassure grenue et mate; l'eau la décompose, et dissout du sulfure de sodium.

Le sulfure de barium et le sulfate de baryte ne se décomposent pas réciproquement; mais ils ne forment pas entre eux de combinaisons fusibles.

Fluorures et chlorures. Les fluorures, les chlorures et les sulfures peuvent aussi donner naissance à des composés très-fusibles, en se combinant deux à deux.

1 at. de fluorure de calcium......	9g,87,
et 1 at. de chlorure de sodium......	14 ,65,
équivalant à	24 ,52,
1 at. de fluorure de sodium.......	10g,55,
1 at. de chlorure de calcium......	13 ,97,
	24 ,52,

chauffés dans un creuset de platine, prennent une liquidité parfaite à la chaleur blanche naissante. Il s'exhale de la masse en fusion, une vapeur épaisse, qui est sensiblement acide. La matière refroidie, est homogène, compacte, à cassure cristalline, lamelleuse et translucide.

Les mélanges suivans de fluorure de calcium et de chlorure de barium ont été chauffés dans des creusets de platine.

Fluorure de calcium.	9g,87 — 1 at.	19,74 — 2 at.
Chlorure de barium.	25 ,99 — 1	25,99 — 1
	35 ,86	45,73,
ou		
Fluorure de barium.	21g,89 — 1 at.	21,89 — 1 at.
Chlorure de calcium.	13 ,97 — 1	13,97 — 1
Fluorure de sodium.		9,87 — 1
	35 ,86	45,73.

Les deux mélanges se sont fondus avec une égale facilité, et répandaient une lumière blanche éblouissante : il s'exhalait de la masse fluide des vapeurs sensiblement acides. Les matières refroidies étaient compactes, d'un blanc d'émail, opaques, à cassure inégale ou écailleuse, presque unie, ne présentant aucun indice de cristallisa-

tion. Traitées par l'eau, elles ont donné du chlorure de barium et du fluorure de chaux; mais, lorsqu'après les avoir porphyrisées on les fait digérer pendant un certain temps avec de l'alcool, il se dissout une quantité très-notable de fluorure de calcium; d'où il suit que le résidu contient du fluorure de barium.

Fluorures et sulfures.

1 at. de fluorure de calcium...	9g,87,
et 1 at. de sulfure de barium....	21 ,16,
équivalant à	31 ,03,
1 at. de fluorure de barium...	21g,89,
1 at. de sulfure de calcium...	9 ,14,
	31 ,03,

se fondent en une pâte très-molle, mais non parfaitement liquide, à la chaleur blanche, et n'attaquent pas les creusets de terre. La matière froide est compacte, couleur café, opaque, à cassure grenue ou lamelleuse.

Un mélange de 1 at. de fluorure de calcium.	9g,87
et 1 at. de sulfate de baryte...	29 ,16,
	39 ,03,

chauffés dans un creuset brasqué à la température de 150° pyrométriques, donnent un composé identique avec le précédent, et qui produit un culot bien fondu, d'un rouge de chair pâle, opaque, à cassure un peu luisante, et remplie de petites lamelles cristallines.

1 at. de fluorure de calcium.	9g,87
et 1 at. de sulfate de chaux...	17 ,14,
	27 ,01,

chauffés dans un creuset brasqué à 150° donnent un culot bien fondu, blanc, légèrement translucide, bulleux, à cassure grenue, très-cristalline ou plutôt composée de grains cristallins microscopiques, très-luisans : ce culot doit être composé de

1 at. de fluorure de calcium...	9g,87
et 1 at. de sulfure de calcium...	9,14.
	19,01.

Le fluorure de calcium ne paraît pas pouvoir former de combinaison avec les sulfures des métaux proprement dits. Lorsqu'on chauffe les deux substances métalliques à une température élevée, elles se fondent toutes les deux, et se séparent complètement l'une de l'autre.

Chlorures et sulfures. Les deux mélanges suivans,

Chlorure de barium.	23g,99 — 1 at.	12g,99 — 1 at.
Sulfure de barium..	21,16 — 1 at.	21,16 — 2
	45,15	34,05

ont été chauffés dans des creusets de terre à une forte chaleur blanche. Le premier s'est fondu en pâte molle, assez liquide pour qu'on puisse la couler. La matière refroidie était compacte, d'un rouge de kermès, opaque, à cassure un peu écailleuse et luisante. Le second mélange s'est fondu aussi, mais seulement en pâte visqueuse. La matière refroidie était compacte dans quelques parties, bulleuse dans d'autres, couleur de tartre brut, opaque, à cassure unie et mate.

Plusieurs des composés fusibles dont il a été question dans cet article, pourraient être employés pour couler des statues, vases, bas-reliefs, et autres objets

d'ornemens, qui imiteraient ainsi parfaitement les sculptures en pierres, mais qui coûteraient beaucoup moins cher, et qui auraient sur les moulures en plâtre le grand avantage de pouvoir rester exposés à l'air, comme le marbre, sans se détériorer. L'expérience apprendrait bientôt à connaître les meilleures compositions : celles qu'il me semble pouvoir être essayées sont les suivantes :

80 de plâtre cuit et 20 de spath-fluor ;

70 de sulfate de baryte et 30 de spath-fluor ;

90 de sulfate de plomb et 10 de spath-fluor ;

25 de plâtre cuit, 20 de sulfate de baryte ; 40 de sulfate de plomb et 15 de spath-fluor.

Les scories fusibles du four à réverbère de Lea, étant refondues, serviraient très-bien à cet usage. On pourrait encore employer un mélange de :

88 de sulfate de plomb et de 12 de chlorure de plomb, ou de 92 de sulfate de plomb et 8 de litharge.

Les mélanges dans lesquels il entrerait beaucoup de sulfate de plomb auraient l'avantage d'être très-fusibles, et d'avoir une grande stabilité à cause de leur forte densité ; mais peut-être seraient-ils un peu trop tendres : une grande proportion de spath-fluor donnerait, au contraire, aux mélanges de la dureté, mais ils coûteraient plus cher que ceux dans lesquels dominerait le sulfate de plomb, qui est maintenant à vil prix. Il serait facile de colorer ces divers composés au moyen de l'addition de quelques substances métalliques, telles que le chromate de plomb, etc.

ANALYSE *de la blende noire de Marmato, province de Popayan.*

PAR M. BOUSSINGAULT.

DANS les filons de pyrites aurifères de Marmato, on rencontre fréquemment des amas, souvent considérables, d'une substance noire à structure lamellaire, et présentant toutes les propriétés physiques et chimiques de la blende noire aussi ne m'arrêterai-je pas à en faire une description.

Plusieurs analyses, que j'ai faites de la blende noire de Marmato, me portent à conclure qu'elle constitue une espèce minérale particulière, aussi différente peut-être de la blende ordinaire que l'est la pyrite de cuivre du sulfure du même métal.

La blende de Marmato renferme presque toujours, disséminés dans sa masse, du quartz et de la pyrite, et il est très-rare de trouver un échantillon qui ne soit pas souillé par ces deux substances; réduite en poudre, cette blende est attaquée aisément par l'acide muriatique: l'action a lieu, même à la température ordinaire; mais, pour en opérer la dissolution complète, il faut porter l'acide à l'ébullition; pendant l'opération il se dégage beaucoup de gaz hydrogène sulfuré, et il reste une petite quantité de pyrite de fer, mélangée de quartz: après la dissolution, on n'observe aucun dépôt de soufre, et la liqueur acide contient du zinc et du fer au *minimum* d'oxidation. Ces caractères indiquent que la blende noire de Marmato se compose de sulfure de zinc et de

sulfure de fer, et ils semblent mettre hors de doute que le sulfure de fer s'y trouve à l'état de proto-sulfure.

J'ai analysé la blende de Marmato de la manière suivante :

On a dosé le soufre en traitant 100 grains du minéral par l'eau régale ; il est resté du quartz. Le soufre acidifié a été précipité par le muriate de baryte ; le poids du sulfate de baryte a fait connaître celui du soufre. Dans ce soufre entrait nécessairement celui qui faisait partie de la pyrite qui se trouvait accidentellement dans la blende ; pour l'apprécier, on a été obligé de doser cette pyrite. A cet effet, on a dissous 100 gram. de blende noire dans l'acide muriatique ; le résidu, qui était un mélange de pyrite et de quartz, a été séché et pesé ; on a enlevé la pyrite au moyen de l'eau régale, et le poids du quartz a fait connaître par différence celui de la pyrite.

Pour doser le zinc et le fer, on a concentré la dissolution muriatique, et on a suroxidé le fer qu'elle contenait par l'acide nitrique ; l'oxide de fer a été ensuite précipité par l'ammoniaque : dans l'oxide de fer, j'ai trouvé quelquefois de l'oxide de manganèse et de l'alumine. Pour obtenir l'oxide de zinc, on a évaporé la liqueur ammoniacale, et on s'est débarrassé des sels ammoniacaux par la calcination ; le résidu a été repris par de l'eau aiguisée d'acide muriatique, et l'oxide de zinc a été précipité par le carbonate de soude ; le carbonate de zinc obtenu a été changé en oxide en le chauffant au rouge.

En calculant les résultats que j'ai obtenus dans différentes analyses de la blende noire de Marmato, j'ai vu

que, après avoir pris le soufre nécessaire pour transformer le zinc en sulfure, le soufre restant, qui devait se trouver dans le minéral, uni au fer, était, à peu de chose près, le $\frac{1}{3}$ de celui qui entrait dans la composition du sulfure de zinc ; mais ce soufre n'était pas tout-à-fait suffisant pour transformer le fer en proto-sulfure : il restait toujours quelques centièmes de ce métal, qui très-probablement doit être oxidé dans le minéral. On peut s'assurer de l'existence de l'oxide de fer dans la blende noire, en mettant cette substance, réduite en poudre, en digestion dans de l'acide muriatique assez étendu d'eau pour ne pas réagir sur les sulfures qui la composent ; en peu de temps l'acide se colore en se chargeant de peroxide de fer ; il y a même certaines variétés de blende noire qui renferment une si grande proportion de cet oxide, qu'elles prennent l'aspect micacé de certains fers oligistes.

Deux analyses de blende noire de Marmato m'ont donné les résultats suivans :

	Blende du Candado.	Blende du Salto.
Zinc.	0,430	0,418 ;
Fer.	0,157	0,139 ;
Soufre.	0,286	0,278 ;
Pyrite.	0,017	0,046 ;
Quartz.	0,080	0,087 ;
Alumine.	0,000	0,009 ;
Oxide mangan. . . .	0,000	0,002 ;
Oxigène.	0.017	0,009.
	0,987	0,988.

En transformant le zinc et le fer en sulfures, et faisant abstraction de la gangue, on a :

Candado.

Sulfure de zinc....	0,775	contenant soufre	0,258;
Protosulfure de fer.	0,225	....	0,084.
	1,000.		

Salto.

Sulfure de zinc....	0,768	contenant soufre	0,256;
Protosulfure de fer.	0,232	....	0,086.
	1,001.		

D'après ces résultats, la blende noire de Marmato est composée de

Sulfure de zinc.....	0,771 = 3 atomes ;
Protosulfure de fer. .	9,229 = 1 atome.
	1,000.

Sa formule doit être $FeS^2 + 3 ZnS^2$.
Cette formule simple indique un rapport également simple, puisqu'elle fait voir que, dans le minéral de Marmato, le sulfure de zinc, qui est le sulfure *négatif*, contient trois fois autant de soufre que le protosulfure de fer, qui est l'élément *positif* de la combinaison. Je ne crois pas qu'on puisse contester l'existence de la blende noire de Marmato comme espèce nouvelle, car nous voyons d'abord que les deux sulfures qui la constituent sont unis dans un rapport simple; ensuite le protosulfure de fer, qui est un de ses composans, n'a pas encore été trouvé, que je sache, à l'état isolé dans la nature; enfin, si les deux sulfures n'étaient que mélangés dans

le minéral, le protosulfure de fer, qui, comme on sait, est doué de propriétés magnétiques très-prononcées, devrait les conserver; or, je me suis assuré que la blende noire n'a aucune action sur l'aiguille aimantée; il paraît donc certain que les deux sulfures sont combinés chimiquement.

Si les minéralogistes partageaient ma manière de voir sur le minéral dont je viens de donner l'analyse, je proposerais de l'appeler *marmatite*, du nom des mines où je l'ai rencontré.

Marmato, mai 1829.

Note *sur une variété de* sel gemme *qui décrépite au contact de l'eau.*

Par Mr J. Dumas.

M. Boué m'a remis un échantillon d'une variété de sel gemme qui vient de la mine de Wieliczka, et dans lequel on a observé la propriété très-remarquable de décrépiter quand on le met dans de l'eau et à mesure qu'il se dissout dans ce liquide. La dissolution est accompagnée d'un dégagement de gaz très-sensible. Des bulles plus volumineuses s'en échappent à chaque fois que le fragment éprouve un craquement un peu fort. Ces craquemens ou détonations sont du reste assez forts pour faire vibrer le verre dans lequel on fait l'expérience.

Pour reconnaître la nature du gaz, j'ai placé quelques fragmens de ce sel dans un tube de verre fermé et rempli aux deux tiers de mercure. J'ai ajouté dans le tube assez

d'eau pour le remplir en entier ; je l'ai renversé sur la cuve à mercure ; et j'ai fait bouillir l'eau jusqu'à ce que le sel fût dissous ; le gaz s'est rassemblé au sommet du tube. J'ai fait passer dans celui-ci une bulle d'oxigène à peu près égale à la moitié de celle qui s'y était rassemblée, j'ai renversé le tube, et, par l'approche d'une allumette enflammée, le mélange gazeux a détonné comme l'aurait fait un mélange pareil produit par de l'hydrogène. Je m'attendais à trouver un gaz inflammable, d'après quelques indications qui, comme on voit, ne m'ont pas trompé (1).

Comme ce sel gemme n'offre pas de cavités intérieures bien appréciables, j'ai voulu mesurer le volume de gaz fourni par un volume connu du sel. En conséquence,

---

(1) Je rapporte ici, en l'abrégeant, un passage de Guettard. « Il sort quelquefois de certaines cavités une vapeur suffocante qui s'enflamme, si par hasard il se trouve une lumière dans son courant. Plus d'une fois des mineurs en ont été étouffés, ou ont eu quelques parties de leur corps brûlées ou grillées. Une semblable vapeur s'amasse aussi quelquefois dans les chambres abandonnées, et même dans les galeries. Cette vapeur s'enflamme avec explosion. » (*Mém. sur la mine de sel de Wieliczka. Mém. de l'Acad.*, 1762, *p.* 512.) L'hydrogène, dit M. Marcel de Serres, manifeste quelquefois sa présence dans les mines de sel par des inflammations partielles, mais ceci est extrêmement rare. (Marcel de Serres ; *Essai sur les manufactures de l'empire d'Autriche*, tome II, page 374.) Je ne sais si ce dernier auteur avait en vue le passage précédent, ou bien si sa phrase se rapporte aux mines de l'Autriche.

dans un tube d'une capacité connue, j'ai placé un morceau de ce sel, j'ai rempli le tube d'eau à l'aide d'une pipette graduée, et j'ai pu apprécier ainsi le volume du sel, qui était de 1 centimètre cube et demi.

Le gaz dégagé, mesuré sur l'eau et sous la pression ordinaire, occupait sept dixièmes d'un centimètre cube à la température de 14° c. Le sel avait donc fourni la moitié de son volume de gaz. Cette quantité paraîtra vraiment énorme quand on songera qu'on n'aperçoit dans ce sel aucune cavité appréciable à l'œil.

Ce gaz s'est enflammé comme l'autre, c'est-à-dire, en brûlant à la manière de l'hydrogène. Peut-être cet hydrogène est-il un peu carboné ; mais les essais que j'ai faits à ce sujet me laissent des doutes qui seraient bientôt levés, si l'on pouvait disposer de quelques fragmens de ce sel dans ce but particulier.

Il paraît donc évident que ce sel doit la faculté de décrépiter dans l'eau à un gaz très-fortement condensé qu'il contient. Les cavités microscopiques dans lesquelles le gaz est enfermé éprouvent peu à peu, à mesure que le sel se dissout, un affaiblissement de leurs parois qui permet bientôt au gaz de les rompre en s'échappant avec explosion. L'expérience, faite dans une obscurité parfaite, a montré qu'il n'y avait pas de lumière produite au moment de la décrépitation.

Bien que ce sel ne présente pas de cavités appréciables, on remarque cependant que certaines portions sont nébuleuses, tandis que d'autres sont transparentes. Les nébulosités indiquent l'existence de cavités excessivement petites, probablement remplies de gaz. J'ai cherché à

constater si le gaz était en effet contenu dans ces portions nébuleuses, et si les parties transparentes en étaient dépourvues. Pour cela, j'ai isolé un fragment cristallin à moitié transparent et à moitié nébuleux. J'ai séparé les deux parties, et je les ai placées l'une et l'autre dans des tubes étroits avec de l'eau. Bien que ces deux fragmens fussent à peine gros comme une lentille, je ne crois pas m'être trompé en étudiant la marche de leur dissolution. Il m'a paru que le fragment nébuleux donnait plus de gaz que l'autre; mais ce qui paraîtra remarquable, c'est que le fragment transparent en donnait aussi, quoiqu'il fût aussi limpide que du cristal.

Sir H. Davy, qui s'est occupé le premier de l'examen des substances qui sont contenues dans les cavités des cristaux, et M. Brewster, qui en a fait depuis une étude plus détaillée, n'ont pas rencontré, à ma connaissance, de gaz inflammable dans les minéraux qu'ils ont examinés.

Du reste, ce nouveau fait montre combien le phénomène auquel est due cette accumulation de corps gazeux dans des cavités de substances minérales a été fréquent dans le cours des accidens géologiques, et combien aussi les matières sur lesquelles il s'est exercé ont été variées.

Comme de toutes les substances qu'on a indiquées jusqu'à présent, le sel marin est la seule qui se prête à des essais destinés à imiter le résultat donné par la nature, j'ai entrepris quelques expériences dans ce but, et je ne doute pas qu'on ne puisse produire un sel décrépitant par l'eau, par des procédés fort simples.

En attendant, par cela seul qu'il existe des sels gem-

mes, qui, en se dissolvant dans l'eau, fournissent un gaz inflammable, le phenomène des *salzes* se trouve, si-non expliqué, du moins bien près de l'être.

NOTE *sur un phénomène physiologique produit par l'électricité.*

Par M. MARIANINI, professeur à Venise.

DANS mon Mémoire sur la secousse qu'éprouvent les grenouilles au moment où elles cessent de former l'arc de communication entre les pôles d'un électromoteur (1), j'ai fait connaître la différence qui existe entre les contractions produites par l'action immédiate de l'électricité sur les muscles, et que j'ai nommées *contractions idiopathiques*, et celles qui proviennent de l'action que l'électricité elle-même exerce sur les nerfs qui président aux mouvemens des muscles, et que j'ai nommées *contractions sympathiques*. Cette différence consiste en ce que les contractions idiopathiques ont lieu, quelle que soit la direction dans laquelle le courant électrique traverse les muscles, tandis que les contractions sympathiques ont lieu seulement quand le courant qui traverse les nerfs est dirigé dans le sens de leur ramification.

On peut déduire immédiatement le principe suivant de cette distinction; c'est que, lorsqu'un courant électrique traverse un membre quelconque d'un animal, les

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XL, p. 225; et *Bibl. univ.*, t. XLII, p. 166.

deux secousses auront lieu simultanément, si l'électricité suit le sens des nerfs, et la contraction idiopathique seule aura lieu, si l'électricité chemine en sens inverse. Les contractions devront par conséquent être plus fortes dans le premier cas que dans le second : résultat qui est confirmé par l'expérience.

Si l'on met la main droite en communication avec le pôle positif d'un appareil électromoteur, et la main gauche avec le pôle négatif, et que les deux communications soient établies de manière que le courant passe avec la même facilité d'un côté et de l'autre, l'on ressent, toutes les fois que le circuit est fermé, une contraction dans les deux bras; mais elle est plus forte dans le bras gauche que dans le droit. Si l'on fait passer le courant en sens inverse, le bras droit éprouve au contraire une contraction plus forte que le gauche.

Si l'on fait communiquer l'une des deux mains avec le pôle positif, et que le pôle négatif soit en contact avec l'un des pieds, l'électricité parcourt les nerfs dans le sens de leur ramification, dans la jambe et non dans le bras. Par conséquent la contraction est beaucoup plus forte dans la jambe où elle est à la fois idiopathique et sympathique, que dans le bras où elle n'est qu'idiopathique. La même chose a lieu lorsqu'on fait passer l'électricité de l'épaule à la main, d'un pied à l'autre, de la cuisse au pied, etc.

Cette différence dans la force de la secousse, suivant que le courant va dans un sens ou dans l'autre, est plus grande dans quelques individus (surtout chez les paralytiques) que chez d'autres. J'ai observé, en électri-

sant un homme atteint d'hémiplégie, que, en faisant passer le courant d'un électromoteur de 80 paires, de la main à l'épaule, les muscles du bras éprouvaient une contraction à peine sensible, à la même place où ils en éprouvaient une très-forte, si le courant allait de l'épaule à la main.

Chez quelques individus affectés de paraplégie, j'ai vu que cette différence de contraction n'avait lieu que dans un membre. Une femme, qui avait perdu l'usage des membres inférieurs et la faculté de les étendre, par suite d'une inflammation dans la moelle épinière, sentait son pied gauche se contracter avec plus de force lorsque c'était avec le pôle négatif d'un électromoteur qu'il communiquait; mais le pied droit se contractait toujours avec la même force, quel que fût le pôle avec lequel il était en communication. Ce phénomène paraîtrait provenir de ce que le membre droit aurait perdu la faculté d'éprouver la secousse sympathique; perte qui serait due à une diminution de susceptibilité dans les nerfs, pour sentir l'effet du courant électrique qui les parcourt suivant leurs ramifications.

Si l'on plonge un doigt jusqu'à la seconde phalange dans une tasse d'eau où est placé le pôle positif d'un électromètre de vingt-cinq à trente paires, et qu'on complète le circuit en touchant le pôle négatif avec un cylindre que l'on tient avec l'autre main également mouillée, l'on éprouve dans le doigt une secousse qui ne s'étend que jusqu'à la seconde phalange; si l'on renverse le sens du courant, l'on ressent la secousse jusqu'à la troisième phalange. Ce qui me paraît le plus remarquable dans cette expérience, c'est que, en faisant

attention à la nature de ces secousses, l'on sent que la première est plus extérieure et accompagnée d'une certaine sensation, qui est même un peu douloureuse, tandis que la seconde est plus profonde et n'est suivie d'aucune sensation à la place où le doigt touche l'eau. J'éprouve si distinctement les effets des deux courans avec le doigt annulaire de la main gauche, que je suis certain que ce ne peut pas être le résultat d'une illusion produite par la prévention. Je pense donc que, lorsque le doigt touche le pôle négatif, la contraction est plus forte, parce que la secousse idiopathique et la secousse sympathique ont lieu en même temps, et que, lorsque le doigt est au pôle positif, la secousse est plus faible et accompagnée d'une sensation, parce que la portion d'électricité qui suit la direction des nerfs va dans un sens contraire à leur ramification ; ainsi, au lieu de produire une secousse, elle donne lieu à une sensation ; explication qui est conforme à ce qui a été démontré dans le Mémoire déjà cité au paragraphe XVIII et suivans.

En saisissant deux cylindres métalliques recouverts d'un linge mouillé et communiquant avec les pôles d'un électromoteur de trente ou quarante paires, médiocrement actif, l'on éprouve, outre les secousses, chaque fois que le circuit est fermé, une sensation particulière dans la paume de la main qui communique avec le pôle positif. J'ai observé cette sensation d'une manière distincte chez quelques individus très-sensibles à l'effet de l'électricité ; ils trouvaient qu'elle était semblable à ce frémissement qu'on ressent souvent aux mains ou aux pieds lorsqu'on a eu pendant quelque temps les nerfs comprimés.

Il me semble qu'il peut être de quelque utilité d'approfondir les faits que je viens de signaler, surtout s'il s'agit de soumettre à l'action du courant voltaïque des personnes en état de maladie.

(*Bibl. univers.*)

Sur *le Chlore, comme antidote de l'acide hydrocyanique.*

Lettre à MM. les Rédacteurs des *Annales de Chimie et de Physique*,

Par MM. Persoz et Nonat.

Vous avez publié dans vos *Annales* une lettre de M. Siméon, de laquelle il résulte que le chlore possède la propriété de neutraliser l'action de l'acide hydrocyanique sur l'économie animale ; l'expérience s'est montrée d'accord avec ce qu'indiquait la théorie : cependant, connaissant les effets rapides de cet acide, nous avons pensé qu'il ne serait peut-être pas inutile de confirmer ces résultats par de nouvelles expériences. C'est dans ce but que nous avons entrepris celles que nous allons avoir l'honneur de vous communiquer.

Nous avons opéré sur trois chiens de moyenne taille ; nous leur avons instillé une goutte d'acide sur le globe de l'œil, et, afin de mieux apprécier les effets du chlore, nous l'avons administré à différentes périodes des symptômes qui peuvent être réduites à trois, savoir ; 1° malaise général ; 2° tétanos ; 3° respiration interrompue.

Chez le premier, le chlore fut mis en usage pendant le cours de la première période. Le soulagement fut immédiat; la respiration devint plus régulière; ensuite eurent lieu des vomissemens et des évacuations alvines : l'animal ne tarda pas à reprendre peu à peu ses forces; il se releva chancelant et comme étourdi, et au bout d'une demi-heure il était aussi vif qu'auparavant.

Chez le deuxième, nous n'employâmes le chlore qu'après le développement de la deuxième période; la marche des symptômes fut arrêtée, mais l'anxiété se prolongea davantage, et, quoique la respiration fut moins pénible, les mouvemens convulsifs persistèrent pendant dix minutes; enfin survinrent des vomissemens, comme dans le cas précédent; il s'ensuivit une amélioration notable, et, au bout d'une heure, l'animal était entièrement rétabli.

Tous deux ont été soumis à une nouvelle épreuve le lendemain, avec la même dose d'acide; et, abandonnés à eux-mêmes, ils périrent en quelques minutes.

Chez le troisième, tous les effets de l'acide hydrocyanique étaient déjà produits, la respiration était suspendue depuis vingt-cinq secondes, l'animal allait succomber, et cependant, à l'aide du chlore, non-seulement nous sommes parvenus à le rappeler à la vie, mais encore à lui rendre toute sa force et toute sa vivacité.

Observons, toutefois, que ce n'est qu'au bout de quelques heures que nos espérances parurent devoir se réaliser; depuis dix jours, il n'est survenu aucun accident, et la paralysie qui, chez tous, mais surtout chez le dernier, avait affecté les membres abdominaux, s'est complètement dissipée.

Après nous être assurés que le chlore peut neutraliser les effets de l'acide hydrocyanique, nous avons recherché si cet acide est absorbé, et si le chlore le décompose au milieu des liquides et des tissus vivans : à cet effet, nous avons tenté les expériences suivantes.

Nous prîmes deux chiens de forte taille et égale ; nous découvrîmes chez chacun d'eux la veine crurale, nous la séparâmes avec soin de toutes les parties voisines, et surtout des filets nerveux qui l'accompagnent ; ensuite nous fîmes tomber une goutte d'acide sur ce vaisseau. Les accidens furent presque instantanés. Chez l'un, nous versâmes quelques gouttes de chlore sur la veine crurale, et ses effets furent aussi prompts que l'avaient été ceux de l'acide hydrocyanique.

Chez l'autre, au contraire, auquel nous nous abstînmes d'administrer le chlore, la mort fut presque immédiate.

Le premier, rappelé à la vie, avait repris toutes ses forces au bout de quelques heures, et la plaie seule paraissait l'incommoder.

Nous essayâmes de le faire périr en lui instillant les mêmes doses d'acide soit sur l'œil, soit sur la veine crurale du côté opposé ; il n'éprouva que de légers mouvemens convulsifs, et un malaise qui se dissipa promptement. Ce résultat démontre assez que le chlore administré auparavant, et entraîné dans le torrent de la circulation, a décomposé l'acide hydrocyanique.

Nous avons recherché si les chlorures de chaux et de soude, administrés dans les mêmes circonstances que le chlore liquide, pourraient aussi neutraliser les effets de l'acide hydrocyanique. Deux chiens soumis à ce mode

d'expérience sont morts presque aussi rapidement que s'ils eussent été abandonnés à eux-mêmes.

Nous nous sommes livrés à d'autres expériences dont les résultats nous permettent d'espérer de pouvoir détruire, à l'aide du chlore, plusieurs substances qui, introduites ou développées dans l'économie animale, y exercent si souvent une influence délétère.

Nous voulons parler des substances vénéneuses organiques, des miasmes ou des virus qui occasionnent de si grands ravages.

Nous avons l'honneur, etc.

OBSERVATIONS *concernant l'action que les acides minéraux exercent sur le cuivre dans diverses circonstances.*

PAR M. JOHN DAVY.

(Tiré de *The Edinb. new philosophical journal.*)

DANS un Mémoire qui a été publié en 1826 (voyez les *Transactions philosophiques*), j'ai décrit certains changemens que plusieurs anciens alliages de cuivre m'avaient offerts, et qui semblaient pouvoir être attribués à des attractions électro-chimiques dont l'action avait été très-lente et s'était exercée comme moyen minéralisant.

Dans ce Mémoire je décrirai quelques expériences que j'ai faites concernant l'action des acides minéraux sur le cuivre, afin de découvrir la cause des changemens dont je viens de parler, et d'éclaircir des phénomènes bien obscurs, il est vrai, mais qui n'en méritent pas

moins d'exciter de l'intérêt, surtout à cause de leur connexion avec le règne minéral.

Je commencerai par les expériences qui ont été faites avec les acides en question, lorsque l'air atmosphérique avait été ou complètement ou presque complètement expulsé :

Soixante gouttes de chacun des trois acides minéraux furent délayées dans 6 onces d'eau distillée ; c'était tout juste la quantité que les fioles employées pouvaient contenir. De petites barres de cuivre poli ayant été plongées dans ces mélanges, je fermai les fioles avec des bouchons de verre, et je les lutai à l'aide d'une composition de cire et d'huile. Après un délai de soixante-neuf jours (du 25 mai au 3 août), en examinant les résultats, je trouvai ce que je vais dire :

L'acide sulfurique délayé était sans couleur ; à peine avait-il le goût de sulfate de cuivre ; l'ammoniaque lui donna une faible teinte bleue ; la barre de cuivre était légèrement ternie par de l'oxide noir de cuivre, mais on en remarquait plus sur certaines places que dans d'autres.

L'acide muriatique étendu donna des résultats tout pareils ; l'ammoniaque lui communiqua une nuance bleuâtre à peine sensible, et l'oxide noir de cuivre ternissait la barre de manière à présenter l'apparence de couches successives entre lesquelles l'éclat du métal était à peine altéré.

Quant à l'acide nitrique, il se comporta un peu différemment ; car il avait pris une vive couleur bleue ; le métal était couvert d'une couche mince et peu adhérente d'oxide noir qui existait vers le milieu du barreau en plus grande proportion qu'aux extrémités. La petite

quantité de gaz qui se dégagea était probablement de l'azote ou de l'oxide nitreux ; car, mêlée à l'air atmosphérique, elle ne devint pas rouge.

Sans m'arrêter maintenant à raisonner sur ces phénomènes, je vais décrire une autre série d'expériences qui diffèrent principalement des précédentes par une seule circonstance : c'est que les fioles contenant les acides affaiblis dans lesquelles les barreaux de cuivre se trouvaient immergés, étaient seulement recouvertes de plaques de verre destinées *à retarder l'évaporation*, *mais qui ne pouvaient pas empêcher l'entrée de l'air atmosphérique*. Après l'intervalle des huit mois qui s'étaient écoulés depuis le 3 août jusqu'au 2 avril, j'examinai les résultats :

L'acide sulfurique était saturé de cuivre ; le barreau se trouvait *uniformément* couvert d'une mince couche d'oxide noir ; sa partie supérieure, seulement, qui par l'effet de l'évaporation s'élevait au-dessus du liquide, n'offrait aucune tache dans une étendue d'environ deux lignes, mais elle était plus fortement corrodée que le reste de la surface. L'*acide nitrique* aussi était saturé, et le bout du barreau de cuivre s'élevait au-dessus du liquide, mais il était encore humide. Une assez grande quantité de protoxide de cuivre, un peu de sous-nitrate, et enfin des parcelles de cuivre métallique, s'étaient déposées sur ce barreau. Le sous-nitrate se voyait principalement aux deux extrémités ; le protoxide existait assez également partout ; quant au cuivre métallique, on le trouvait presque exclusivement sur un des côtés du barreau et dans un petit espace vers le bout supérieur. Ce dépôt était cristallisé, et ses couleurs vives et

distinctes ; il ressemblait en miniature, quand on l'exposait à la lumière solaire, aux échantillons natifs du même genre.

Les résultats fournis par l'acide muriatique étaient analogues : il s'était déposé du sous-muriate, du protoxide et du cuivre métallique. Le sous-muriate était très-abondant, et se trouvait principalement vers la partie inférieure du barreau, où il formait des plaques cristallines analogues à celles qu'on voit sur les échantillons natifs du Pérou. Il y avait moins de protoxide et de cuivre métallique que dans l'expérience précédente, et leur forme cristalline était aussi moins distincte.

J'ai fait une troisième suite d'expériences, avec cette seule différence que les barreaux de cuivre ne plongeaient qu'à moitié dans le liquide, et que l'air atmosphérique avait un libre accès dans l'appareil ; en conséquence de cela, l'évaporation du liquide était assez rapide, et il devenait nécessaire, de temps en temps, d'ajouter de l'eau pour prévenir la dessiccation. Je ne pense pas devoir décrire les résultats minutieusement, car ils furent à peu près les mêmes que ceux qu'on obtient quand l'air atmosphérique ayant accès dans l'appareil, l'évaporation est partiellement supprimée ; j'en excepte cependant le cas de l'acide sulfurique, car alors il se comporte comme les deux autres acides, du moins quant au dépôt de protoxide et aux légères traces de cuivre métallique.

Après avoir décrit les faits que j'ai observés concernant l'action des acides minéraux sur le cuivre, je n'aurai pas grand'chose à ajouter de plus. Les phénomènes appartiennent évidemment à la classe de ceux dont j'ai rendu compte dans mon premier Mémoire ; ils doivent

être rapportés à des effets électro-chimiques. Durant les premières expériences où l'air fut complètement ou presque complètement exclu, à peine vit-on quelque changement, excepté dans l'acide nitrique, et même alors cela dépendait probablement de la décomposition d'une petite portion d'acide. Dans la seconde série, au contraire, les changemens furent nombreux et compliqués, à cause de la présence de l'air atmosphérique et des réactions que les combinaisons formées exerçaient les unes sur les autres. Dans la troisième série, enfin, les circonstances des expériences étant encore plus variées, les effets se produisirent *plus rapidement*, quoique moins *distinctement*, et tout aussi bien dans l'acide *sulfurique* que dans les acides nitrique et muriatique. Il peut paraître extraordinaire que le peroxide de cuivre formé, je pourrais dire déposé, pendant la première suite d'expériences ne se dissolvait pas dans les acides. Quelle a été la cause de la formation et de la précipitation de cet oxide? Je suis encore à le concevoir, et je ne puis suggérer à ce sujet rien de satisfaisant. Cela est presque aussi obscur pour moi, que cette observation que j'ai faite qu'en introduisant un barreau de cuivre poli dans une solution neutre de sulfate de cuivre, il se précipite une très-petite quantité de cuivre à l'état métallique (1). Il n'est

(1) J'imaginai que cela avait pu être occasioné par les rayons du soleil, car c'est en tentant quelques expériences sur leur action chimique que je vis pour la première fois le phénomène; mais cette conjecture ne s'est pas confirmée, car, en faisant l'essai dans l'obscurité, j'obtins le même précipité.

pas étonnant que l'oxide noir, quand il est déposé, ne se dissolve pas, si l'on considère que sa solubilité est en général très-faible *dans les acides minéraux* concentrés, et qu'elle est encore beaucoup moindre dans ces acides étendus d'eau. Pourquoi le protoxide de cuivre s'est-il montré, alors seulement que l'air avait accès dans les appareils? Cela a probablement tenu à des causes électro-chimiques. On peut remarquer que, si l'on place du cuivre sur le feu ou dans de l'eau distillée exposée à l'action de l'air atmosphérique, *le même oxide* se forme, et que, *dans ce dernier cas*, les couleurs sont si belles, si brillantes, quand le métal a été préalablement poli, qu'il me vint à l'esprit qu'on pourrait en tirer parti comme ornement.

Pour terminer, les phénomènes que je viens de signaler, et dans lesquels (comme cela se trouve dans le règne minéral) nous voyons souvent un mélange de cuivre natif et de protoxide, et quelques combinaisons avec un acide, offrent une analogie qui n'est point dépourvue d'intérêt et propre à expliquer des circonstances jusqu'à présent mystérieuses, concernant la manière dont ces minéraux naissent, se groupent et, je voulais ajouter, conservent leur lustre, presque au même degré, au sein des veines métalliques et dans le cabinet du minéralogiste; mais cette dernière circonstance a déjà été expliquée de la manière la plus satisfaisante, dans les recherches électro-chimiques de sir Humphry Davy.

Corfou, le 17 avril 1827.

LETTRE *de M.* Becquerel *au Rédacteur, concernant le Mémoire précédent.*

« MONSIEUR,

« Vous m'obligerez infiniment de vouloir bien insérer, dans l'un des prochains numéros des *Annales de Chimie et de Physique*, la réclamation suivante :

« M. John Davy, dans une lettre adressée à M. Jameson (*The Edinburgh new philosoph. journal*, 1830, p. 229), s'exprime ainsi : « Si vous jugez la Note « ci-jointe de quelque intérêt, faites-moi l'honneur « de la publier dans votre journal. Elle était écrite, « comme vous le verrez par la date (Corfou, 17 avril « 1827), il y a plus de deux ans et avant que M. Bec- « querel eût publié l'une de ses importantes disser- « tations sur l'application de faibles pouvoirs électro- « chimiques, pour produire de nouvelles combinaisons. « Les résultats renfermés dans cette Note sont préci- « sément de la même classe que ceux obtenus par le « chimiste français, etc. »

« Je prends la liberté de faire remarquer à M. John Davy que mes recherches électro-chimiques ne sont pas aussi récentes qu'il le pense, attendu que les premières expériences sur les décompositions opérées avec de très-petites forces électriques datent du 21 août 1826 (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXIV, p. 153), et que le Mémoire où je développe les procédés pour produire un grand nombre de composés, entre autres le protoxide de cuivre, qui fait l'objet de la Note du savant chimiste anglais rédigée à Corfou le 17 avril 1829 et publiée dans le *Philosophical Journal* le 24 décembre 1829, a été présenté à l'Académie des Sciences le 16 avril 1827 (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXV, p. 115). Sous tous les rapports, j'ai donc la priorité dans la publication, soit qu'on veuille dater du jour de la présentation des Mémoires à l'Académie, ou de leur insertion dans les Recueils scientifiques.

« Recevez, etc. »

25 avril 1830.

NOTE *sur la présence de l'ammoniaque dans l'oxide de fer naturel.*

PAR M. BOUSSINGAULT.

M. Vauquelin est le premier qui ait observé que la rouille de fer qui se forme dans les habitations contient de l'ammoniaque; plus tard, M. Chevallier a constaté la présence du même alcali dans les oxides de fer qui se trouvent à l'état naturel. Ce dernier fait, joint à celui déjà anciennement reconnu par Austin sur la formation de l'ammoniaque lors de l'oxidation du fer au contact de l'air et de l'eau, semble acquérir une certaine importance géologique.

Les expériences à l'aide desquelles M. Chevallier est parvenu à prouver l'existence de l'ammoniaque dans les oxides de fer naturels qu'il a examinés, sont entièrement convaincantes; mais, comme ces oxides provenaient de localités éloignées, on peut se demander si l'ammoniaque qu'on y a rencontrée n'y avait pas été introduite accidentellement; d'ailleurs si, comme le croient quelques personnes, l'oxide de fer qui se forme dans l'intérieur des maisons habitées possède la propriété d'absorber les vapeurs ammoniacales qui s'y développent, on ne voit pas pourquoi l'oxide naturel ne jouirait pas de la même propriété s'il se trouvait exposé dans les mêmes circonstances. Il m'a donc paru intéressant de rechercher si l'oxide de fer naturel contenait de l'ammoniaque immédiatement après son extraction du sein de la terre.

Dans la mine de Cumba, près Marmato, on exploite comme minerai d'or un filon puissant d'oxide de fer hydraté qui se trouve dans la syénite porphyrique. Dans un ouvrage de la mine nommé *por à fuera*, et où l'on travaille avec activité, j'ai fait abattre, dans le fond d'une taille, environ un pied de minerai, de manière à mettre à découvert une surface fraîche; ensuite j'ai commencé, dans le minerai même, un trou de mine à égale distance à peu près du toit et du mur du filon : lorsque mon fleuret fut entré de 8 pouces, je commençai à recueillir la poussière du minerai en la faisant tomber, avec la curette, dans une capsule de porcelaine placée au-dessous de l'orifice du trou de mine. A mon retour, au jour, j'ai broyé environ 4 onces de l'oxide de fer que j'avais recueilli dans la mine, ensuite je l'ai lavé à l'eau distillée; l'eau de lavage, acidifiée par l'acide muriatique et évaporée, a laissé un résidu qui a pesé 15 grains. Ce résidu a été introduit avec un fragment de chaux vive dans un tube de verre fermé par une extrémité : en humectant le mélange et chauffant légèrement, il s'est dégagé de l'ammoniaque, non-seulement reconnaissable par les papiers réactifs, mais encore par son odeur qui était fortement prononcée.

Il résulte de cette expérience que, ainsi que M. Chevallier l'a annoncé, l'oxide de fer naturel renferme de l'ammoniaque.

Marmato, mars 1829.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	767,10	+ 8,5	88	767,48	+10,5	81	767,56	+10,0	83	767,26	+10,0	88	+10,5	+ 7,5	Couvert.	O.
2	768,54	+ 8,8	85	768,32	+12,1	69	767,64	+11,8	53	767,56	+ 6,3	69	+12,1	+ 4,8	Quelq. petit. éclairc.	N.
3	767,52	+ 4,2	70	766,92	+ 7,2	55	765,70	+ 9,2	50	765,00	+ 4,2	65	+ 9,2	+ 1,2	Beau.	E.
4	761,54	+ 2,5	65	760,43	+ 5,5	55	759,20	+ 6,9	56	758,30	+ 4,3	70	+ 6,9	— 0,6	Légers nuages.	N. E.
5	757,36	+ 5,4	70	756,97	+10,0	69	756,40	+11,5	66	756,70	+ 7,0	81	+12,0	+ 1,2	Nuageux.	S. E.
6	757,28	+ 6,3	72	756,60	+ 9,8	64	755,30	+12,8	50	755,23	+ 6,5	66	+12,8	+ 1,8	Beau.	E.
7	755,70	+ 4,7	70	755,95	+ 7,7	59	755,70	+ 8,5	45	757,45	+ 4,0	66	+ 8,5	— 0,5	Serein.	N. E.
8	759,67	+ 3,5	80	759,87	+ 6,8	60	758,70	+ 7,5	54	757,80	+ 3,0	70	+ 7,5	— 2,3	Beau.	S. E.
9	752,96	+ 5,2	88	751,52	+ 7,9	87	749,75	+10,0	85	748,40	+ 9,7	90	+10,0	+ 3,5	Pluie.	S.
10	748,70	+ 9,0	90	749,27	+10,6	89	749,50	+11,0	87	752,94	+ 8,1	88	+12,3	+ 5,8	Pluie fine.	S. fort.
11	753,33	+ 8,2	89	753,94	+11,0	89	754,72	+12,2	85	758,52	+10,5	90	+12,2	+ 6,2	Couvert.	S. O.
12	763,63	+11,3	85	763,04	+14,0	70	762,02	+14,0	60	761,18	+ 9,5	75	+14,0	+ 8,0	Couvert.	O.
13	764,30	+ 8,2	61	765,92	+ 9,5	50	766,08	+10,5	45	767,85	+ 5,0	68	+10,5	+ 2,4	Très-petits nuages.	O. fort.
14	765,24	+ 6,3	80	763,60	+10,5	62	760,73	+11,1	55	756,93	+ 6,8	60	+11,1	— 0,5	Serein.	S. O.
15	750,67	+ 9,5	71	750,25	+10,0	73	749,00	+11,0	74	749,95	+ 5,5	89	+11,0	+ 3,4	Couvert.	O. S. O. fort.
16	754,65	+ 7,3	75	755,13	+10,8	55	755,36	+11,3	48	757,24	+ 2,8	74	+11,5	+ 2,8	Très-nuageux.	O. S. O. fort.
17	758,17	+ 7,5	89	757,84	+10,0	88	758,72	+11,7	89	761,43	+ 9,9	90	+12,1	+ 6,0	Couvert.	O. S. O. fort.
18	765,65	+12,3	73	796,54	+13,5	60	766,15	+14,0	56	767,50	+13,1	68	+14,0	+ 6,0	Couvert.	O.
19	767,32	+10,7	79	766,18	+13,5	64	764,52	+13,9	60	762,90	+ 7,7	74	+13,9	+ 4,5	Serein.	S.
20	762,33	+11,1	79	762,55	+11,8	65	762,82	+11,4	66	765,40	+ 6,0	70	+11,8	+ 3,0	Couvert.	O.
21	768,02	+ 9,7	82	768,20	+13,0	62	767,72	+12,9	61	766,90	+ 9,2	77	+13,0	+ 6,6	Quelq. pet. éclaire.	O. N. O.
22	764,80	+ 9,0	83	763,40	+14,8	55	761,66	+15,3	54	759,35	+10,0	65	+15,3	+ 6,5	Quelq. pet. éclairc.	S. S. E.
23	760,92	+10,5	72	761,48	+12,2	50	761,57	+11,5	49	762,48	+ 7,5	70	+12,2	+ 6,7	Éclaircies.	O. assez fort.
24	764,00	+ 9,8	80	763,87	+13,3	74	764,00	+12,5	65	765,44	+ 9,8	80	+13,3	+ 6,8	Couvert.	O.
25	767,90	+11,5	76	768,15	+14,0	66	767,67	+15,1	56	768,80	+ 9,7	70	+15,1	+ 5,9	Quelq. pet. nuages.	O. N. O.
26	771,47	+ 8,1	84	771,26	+14,5	68	770,16	+20,0	42	770,84	+13,3	58	+20,0	+ 4,8	Légèrem. vaporeux.	N. O.
27	771,23	+13,2	69	770,24	+17,2	55	768,90	+30,1	44	768,36	+15,0	53	+20,1	+ 7,7	Beau.	N.
28	766,77	+12,0	67	765,68	+17,3	46	764,20	+18,1	45	763,70	+10,0	70	+18,1	+ 6,3	Serein.	N. E.
29	762,08	+12,4	65	761,08	+17,7	51	759,60	+20,2	48	758,80	+14,2	64	+21,0	+ 6,0	Nuages et vapeurs.	E. S. E.
30	757,50	+15,4	62	756,87	+20,0	42	755,60	+20,5	39	754,56	+14,3	48	+20,8	+ 6,5	Serein.	E. S. E.
31	752,25	+18,0	56	751,28	+22,0	45	749,42	+22,2	40	747,97	+15,7	52	+22,5	+ 8,5	Serein.	S.
1	759,64	+ 5,8	78	759,33	+ 8,7	69	758,55	+ 9,9	63	758,66	+ 6,3	75	+10,2	+ 2,3	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	760,53	+ 9,2	78	760,50	+11,5	68	760,01	+12,1	64	760,89	+ 7,7	76	+12,2	+ 4,2	Moyenn. du 11 au 20	Cour, 1,725
3	764,26	+11,8	72	763,77	+16,0	56	762,77	+17,1	49	762,47	+11,7	64	+17,4	+ 6,6	Moyenn. du 21 au 31.	Terrasse, 1,310
	761,56	+ 9,0	76	761,28	+12,2	64	760,52	+13,2	58	760,73	+ 8,7	71	+13,4	+ 4,4	Moyennes du mois,	+ 8,9.

MÉMOIRE *sur le Caséum et sur le Lait ; nouvelles ressources qu'ils peuvent offrir à la société.*

PAR M. HENRI BRACONNOT,
Correspondant de l'Institut.

LE lait est incontestablement de tous les fluides animaux celui qui offre le plus de ressources à l'homme, et dont l'examen a été le moins approfondi. Il m'a paru que, pour parvenir à en tirer tout le parti possible et multiplier ses usages, seul but de mes recherches, il fallait auparavant bien étudier son principe le plus alimentaire, c'est-à-dire, le caséum, dont la véritable nature n'était point connue. Suivant M. Berzélius, le fromage récemment caillé par un acide est soluble dans l'eau, au moyen du carbonate de baryte ou carbonate de chaux. Si on expose cette liqueur à la chaleur pour l'évaporer, elle se couvre de pellicules, et on obtient finalement un résidu insoluble dans l'eau, qui n'est point, comme le pense le savant chimiste suédois, un produit de l'action de l'air sur le caséum dissous, mais bien le résultat de l'union de ce dernier avec les sels terreux employés. D'après M. Chevreul, le fromage, à l'état de pureté, est très-soluble dans l'eau, de laquelle il se sépare par la chaleur, à la manière de l'albumine ; ce qui dispose cet habile chimiste à admettre l'opinion de Schéele sur l'identité de ces deux substances, qui cependant ne doivent point être confondues. Au reste, le caséum, par sa disposition à s'unir aux divers corps avec lesquels il se trouve en contact, présente de si

grandes difficultés lorsqu'on veut l'isoler, qu'il n'est point du tout surprenant qu'on ait méconnu jusqu'à présent sa véritable nature. J'espère bientôt prouver que ce corps en dissolution dans l'eau n'est point coagulable à la chaleur, et possède tous les caractères des acides, quoiqu'il s'unisse aussi avec ces derniers, et même avec la plupart des sels neutres, pour former des combinaisons insolubles; mais auparavant je crois devoir faire connaître un produit dont les arts pourront tirer un grand avantage.

Du caséum soluble, considéré dans ses applications aux arts.

2500 grammes de caillé ou fromage blanc, tel qu'on le trouve sur nos marchés, ont été exposés pendant quelque temps à la chaleur de l'ébullition; il s'est contracté considérablement sur lui-même en une masse glutineuse, élastique, nageant dans une grande quantité de sérum, d'où la potasse a précipité du phosphate de chaux, ainsi qu'une petite quantité de caséum. Cette masse élastique, après avoir été bien lavée à l'eau bouillante pour la purger de tout le sérum acide, pesait, dans son état humide, 469 grammes; c'est une combinaison du caséum avec les acides acétique et lactique, laquelle a été divisée, puis chauffée avec 12,5 grammes de bicarbonate cristallisé et une suffisante quantité d'eau. La dissolution a eu lieu avec effervescence, et il en est résulté une liqueur mucilagineuse d'une saveur fade, rougissant très-distinctement le papier teint en bleu par le tournesol. Elle a été évaporée en l'agitant continuellement, non-seulement pour favoriser l'évaporation et

empêcher des pellicules muqueuses de se former à sa surface, mais aussi pour garantir la matière d'une trop forte impression de la chaleur au fond du vase ; il est resté une pelote qui, en commençant à refroidir, a pris de la consistance et s'est laissé tirer entre les doigts en membranes qui ont été exposées à l'air sur un tamis de crin pour les faire sécher ; cette matière pesait 300 grammes. Je la considère comme un surcaséate de potasse, retenant encore du beurre et une petite quantité d'acétate et de lactate de potasse, sels qui font partie constituante du lait. Ainsi desséchée, elle ressemble à la colle de poisson ; elle est d'un blanc-jaunâtre, demi-transparente et d'une saveur fade. Elle est entièrement soluble dans l'eau froide ou bouillante, et donne une liqueur dont l'aspect lactiforme, dû à la présence du beurre, semblerait faire croire que ce lait est régénéré. On voit que la préparation du caséum soluble est de la plus grande simplicité, lorsqu'on n'a pas pour objet de l'obtenir dans son état de pureté parfaite. On conçoit qu'on aurait pu remplacer le bicarbonate par la potasse ou la soude du commerce. Nous allons indiquer quelques-unes de ses applications aux arts et à l'économie domestique : l'industrie pourra en découvrir beaucoup d'autres.

Cette matière, de même que la gélatine, peut se conserver sans éprouver d'altération du temps. Elle reviendra à un très-bas prix, car les laiteries des grandes fermes fournissent une si grande quantité de caillé qu'elle ne peut être entièrement consommée pour la nourriture de l'homme. Si donc on parvient à accroître son débit en multipliant le nombre des bestiaux, il en

résultera une plus grande masse d'engrais, et on rendra ainsi un service signalé à l'agriculture et au commerce. Le caséum soluble, associé de diverses manières aux alimens, présentera une ressource précieuse, surtout dans les voyages de long cours et dans les embarcations. Sa dissolution aqueuse, sucrée et aromatisée avec un peu d'écorce de citron, pourra offrir aux convalescens une matière appropriée à la faiblesse des organes, et servir ainsi de transition du régime végétal au régime animal. Sa dissolution, convenablement épaissie et encore chaude, délayée avec un peu de beurre et de l'eau sucrée, produit un liquide émulsif, fort analogue au lait. Le caséum soluble possède à un haut degré la faculté de coller. Si on évapore sa dissolution dans une capsule de porcelaine ou de verre, le résidu desséché y adhère tellement qu'on ne peut parvenir à l'en détacher qu'en enlevant en même temps une portion des vases; aussi je me suis servi avec beaucoup de succès de sa dissolution concentrée et encore chaude pour recoller solidement le verre, la porcelaine, le bois et la pierre. La même dissolution forme un enduit vernissé, brillant, étant appliqué sur du papier, et me sert ainsi depuis long-temps pour faire des étiquettes qui ne demandent qu'à être légèrement humectées, pour ensuite adhérer avec force. Elle pourra aussi servir, dans plusieurs circonstances où on emploie la colle de poisson, comme pour donner du lustre et de la consistance aux étoffes de soie, aux rubans, aux gazes, pour préparer les fleurs artificielles, le tafetas d'Angleterre, etc. Le caséum soluble ne m'a point réussi pour clarifier la bière, mais il offrira sans doute d'aussi bons résultats que le lait et

la crême, qui sont employés avec succès pour clarifier les liqueurs de table, en leur donnant beaucoup plus de moelleux et des qualités qu'elles acquièrent par la vieillesse; ce qui paraît être dû à l'union du caséum avec l'acide acétique, comme semblerait l'indiquer un moyen qui vient d'être proposé dans le *Journal des connaissances usuelles,* et qui consiste à verser dans ces liqueurs quelques gouttes d'ammoniaque qui neutralise l'acide acétique qu'elles perdent en vieillissant. On conçoit aussi que le caséum soluble pourra remplacer très-avantageusement le lait écrémé, recommandé par Achard et M. Clémandot, dans la fabrication du sucre de betterave et pour la clarification des sirops, conjointement avec le noir animal, sans qu'on ait à craindre la présence du sérum. Je pense aussi qu'on pourra, à l'aide d'un peu d'ammoniaque, tirer le plus grand parti du caillé, préalablement séparé du sérum par l'ébullition, pour le convertir en une substance sèche, qui servira à la clarification, à l'aide de quelques sels terreux. En effet, ayant fait dissoudre cette matière dans l'eau, j'y ai ajouté une petite quantité d'hydrochlorate de chaux, de sulfate de magnésie, ou même de sulfate de chaux en poudre; la liqueur n'a point paru troublée à froid; mais, à la plus légère impression de la chaleur, elle s'est coagulée uniformément en une seule masse opaque, qui peu à peu s'est considérablement resserrée sur elle-même, et d'où il est sorti un liquide parfaitement limpide. Le lait ayant toujours été regardé avec raison par les plus célèbres médecins comme un antidote certain dans les empoisonnemens, le caséum soluble remplira parfaitement le même objet contre la plupart des sels métal-

liques. Toutefois j'ai des raisons de croire que le blanc d'œuf lui est préférable pour détruire l'action du sublimé corrosif.

Propriétés chimiques du caséum.

J'ai dit que le caséum est un acide, et que, lorsqu'on veut l'obtenir à l'état de pureté parfaite, il se présente beaucoup d'obstacles. Ce n'est pas seulement le beurre qui s'oppose à ce qu'on reconnaisse bien les propriétés qui lui sont essentielles, comme le pense M. Chevreul, mais bien la tendance qu'a ce singulier corps à former des combinaisons complexes avec la plupart des substances qu'il rencontre. Pour l'obtenir, on peut procéder ainsi qu'il suit : après avoir fait dissoudre dans l'eau bouillante le caséum soluble dont nous avons parlé précédemment, on abandonne cette liqueur à elle-même dans un entonnoir dont la douille est bouchée, afin d'en séparer une couche de crême qui se rassemble à la surface ; on y verse ensuite une petite quantité d'acide sulfurique qui en sépare un caillé de sulfate de caséum ; ce dépôt étant bien lavé, on le chauffe avec de l'eau et une très-petite quantité de carbonate de potasse à peine suffisante pour dissoudre toute la matière : il en résulte une liqueur mucilagineuse que l'on délaie encore chaude avec tout au plus son volume d'alcool ; il faut qu'au moment du mélange il ne se forme point de dépôt ; celui-ci ne doit paraître qu'au bout de vingt-quatre heures, et il entraîne le beurre, le sulfate de potasse et une partie du caséum : on verse alors le tout sur un linge, et il en sort un liquide transparent, lequel, évaporé à siccité, laisse une masse parfaitement diaphane, rougissant le

papier réactif. Je considère cette matière comme le caséum ou l'acide caséique, assez voisin de l'état de pureté; cependant je ne dois pas me dissimuler qu'il laisse après sa combustion une petite quantité de potasse. Si on fait dissoudre de l'acétate de caséum, nouvellement précipité, dans l'eau rendue légèrement alcaline par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque, et qu'on évapore la liqueur pour dessécher fortement le résidu, celui-ci, redissous dans un peu d'eau bouillante, peut en être entièrement précipité sur-le-champ par une quantité suffisante d'alcool; mais, si on n'en ajoute que strictement la quantité nécessaire pour que, après un long repos, il se détermine un précipité partiel, il en résultera une liqueur transparente qui laisse, en l'évaporant à sec, du caséum, ne retenant plus de beurre, rougissant le papier réactif, mais dont la dissolution dans l'eau laisse encore dégager une légère odeur ammoniacale avec la chaux. Le caséum ainsi obtenu est une matière sèche, inaltérable à l'air, qu'on ne peut distinguer à l'aspect de la plus belle gomme arabique, et qui se dissout absolument, comme elle, dans l'eau froide ou bouillante, en donnant un liquide visqueux, collant, qui fournit par l'évaporation des pellicules ou nappes transparentes, se renouvelant à mesure qu'on les enlève, de manière qu'on peut recueillir ainsi la presque totalité du caséum; mais ces pellicules, replongées dans l'eau, s'y redissolvent tout aussi facilement qu'auparavant, en donnant une liqueur de la plus parfaite transparence. Les acides minéraux, excepté le phosphorique, versés dans cette liqueur, s'unissent au caséum en le coagulant en une masse blanche opaque, inso-

luble ; mais, si la dissolution est suffisamment étendue d'eau, ils ne produisent plus de précipité, comme on peut s'en assurer, avec un peu d'acide sulfurique affaibli. Si on expose ce mélange à la chaleur, il s'éclaircit plutôt que de se troubler ; mais qu'on y ajoute un peu d'eau de chaux, la coagulation aura lieu sur-le-champ. Du lait, étendu de deux fois son volume d'eau, n'est point non plus coagulé par l'acide sulfurique ; mais, à la plus légère chaleur, le caillé se manifeste, parce que le lait contient du phosphate de chaux, lequel, étant converti en sulfate, s'unit au caséum et le précipite entièrement.

Nous avons dit que l'acide phosphorique ne produit aucun changement dans la solution de caséum ; il en est de même du cyano-ferrure de potassium ; mais, si à ce dernier mélange on ajoute de l'acide phosphorique, il se produit un caillé abondant. L'acide arsénieux, que l'on fait bouillir avec la solution de caséum, n'en trouble nullement la transparence, à moins qu'on ne l'étende ensuite avec de l'eau. L'hydrochlorate de caséum, ou le caillé obtenu par l'acide hydrochlorique, se redissout dans le plus léger excès de celui-ci, et peut être précipité de nouveau par une nouvelle addition du même acide. En général, les combinaisons du fromage avec les acides minéraux sont imputrescibles. J'ai abandonné pendant long-temps avec de l'eau du sulfate de caséum bien lavé ; il s'y est divisé et a disparu en grande partie, mais sans répandre aucune odeur putride ; il en est résulté une liqueur jaunâtre d'une saveur amère et salée, contenant du sulfate d'ammoniaque, un peu de caséum et l'aposépédine. Les acides végétaux, acétique, tartrique, oxalique, etc., précipitent aussi le caséum

en s'unissant avec lui ; mais un excès des premiers redissout le caillé qui reparaît par l'addition d'un acide minéral.

Le caillé, formé par l'union du caséum avec les acides, passe aussi, à l'aide de la chaleur, dans les acétates alcalins neutres. Le caséum, saturé par la potasse, la soude et l'ammoniaque, produit des combinaisons très-solubles dans l'eau, inaltérables à l'air, parfaitement transparentes, qui ressemblent à de la gomme.

Toutes les bases terreuses, tous les oxides métalliques précipitent la solution aqueuse de caséum pour former avec lui des combinaisons insolubles. Que l'on fasse chauffer cette solution, par exemple, avec de la magnésie, le caséum en sera entièrement séparé. On le précipitera de même à froid avec du deutoxide d'étain très-pur, préparé par l'acide nitrique, qui n'a cependant, comme on le sait, aucune disposition à s'unir aux acides.

Tous les sels, excepté ceux à base de potasse, de soude et d'ammoniaque, s'unissent au caséum pour former avec lui des composés sur lesquels l'eau n'a aucune action. Je me contenterai d'en citer quelques exemples.

Si, dans une dissolution de caséum, on verse de l'eau séléniteuse ou un peu de sulfate de chaux en poudre, on n'aperçoit aucun changement au moment du mélange ; mais, exposé à la chaleur, il forme des pellicules formées de caséum et de sulfate de chaux insolubles dans l'eau bouillante. Une solution aqueuse de caséum, évaporée à siccité avec du marbre saccharoïde très-pur, a laissé un résidu parfaitement insoluble

dans l'eau. Les carbonates de cuivre, de plomb, de baryte, et même le sulfate de baryte très-pur, ont donné absolument les mêmes résultats, c'est-à-dire, des combinaisons de ces sels avec le caséum.

Le sulfate de magnésie et l'acétate de chaux versés dans une dissolution de caséum, n'en troublent point sensiblement la transparence; mais, à la plus légère impression de la chaleur, il se manifeste une coagulation instantanée. L'alcool n'a aucune action sur le caséum; mais, lorsqu'il est très-affaibli, il le dissout; ce qui fournit le moyen de le priver complètement du beurre, résultat auquel on n'était pas encore parvenu.

En faisant chauffer du sucre avec une dissolution concentrée de caséum, elle perd sa consistance et devient très-fluide; mais si on augmente beaucoup la quantité du sucre, le caséum se sépare sous la forme de grumeaux ou de pellicules semblables à celles qu'on obtient en faisant bouillir le lait; mais, par le lavage, elles se redissolvent complètement dans l'eau. On obtient à peu près le même résultat avec les sels neutres à base d'alcali soluble; mais, avec la gomme arabique, le caséum perd entièrement sa solubilité; ce qui ne peut être dû qu'à la présence des sels terreux et d'un acide libre dans la gomme. Le caséum ne m'a point paru contenir de soufre. Au reste, l'infusion de noix de galle se comporte avec lui comme la gélatine; il a produit un magma blanc abondant qui devient glutineux et coloré à la chaleur.

Telles sont les propriétés que j'ai reconnues au caséum, ou, si l'on veut, à l'acide caséique puisqu'il sature les alcalis. Il semblerait aussi jouer le rôle d'une base en

s'unissant aux acides ; mais il ne les sature nullement, et ressemble assez sous ce rapport à certains acides faibles qui contractent un légère union avec d'autres acides plus forts.

La singulière tendance du caséum à former des combinaisons avec la plupart des corps, étant la cause qui a fait méconnaître pendant long-temps ses véritables propriétés, ne devrait-on pas soupçonner que la substance désignée sous le nom d'*albumine végétale* ou de *glutine* pourrait bien n'être que le principe caséeux lui-même masqué et rendu insoluble par la présence des sels terreux qui existent toujours abondamment dans les sucs des plantes coagulables à la chaleur? ce qu'il y a de bien certain, c'est que l'albumine végétale est encore méconnue dans son état de pureté. Je dois faire ici l'aveu, qu'en examinant les graines de la famille des légumineuses, avant que je connusse les propriétés du caséum, j'ai pu être induit en erreur en érigeant en principe, sous le nom de *légumine*, une matière qui me paraît aujourd'hui fort analogue au fromage, laquelle est retenue en dissolution dans l'eau dont on se sert pour laver la pulpe des pois et des haricots, et qui n'est point coagulée par la chaleur, par la raison que les graines qui la fournissent ne renferment aucun sel terreux capable de former avec le caséum une combinaison insoluble ; mais, si par hasard le sulfate de chaux ou tout autre sel calcaire ou magnésien, eût fait partie constituante de ces graines, il est bien probable que, séduit par l'apparence trompeuse du coagulum obtenu, je n'aurais pas manqué d'en conclure la présence de l'albumine.

Après avoir reconnu les principales propriétés du ca-

séum, il me reste encore à les rendre immédiatement utiles en les appliquant au lait.

Procédé pour réduire le lait sous un petit volume, afin de pouvoir le conserver, et le rendre en même temps d'un goût plus agréable.

Indépendamment du caséum et du beurre, le lait renferme quelques autres substances, telles que de l'acétate de potasse et une matière extractiforme, qui certainement sont loin de contribuer à ses bonnes qualités. Si donc, sans avoir recours à l'évaporation, on parvenait à le concentrer en le privant de ces substances peu flatteuses au palais, et qu'en même temps on lui assurât une conservation illimitée, ne serait-ce pas résoudre un beau problème? C'est vers ce but d'une si haute importance pour le genre humain tout entier, que j'ai cru devoir diriger mes recherches, et j'ai la satisfaction de l'avoir complètement atteint à l'aide d'un moyen extrêmement simple, que voici : J'ai pris deux litres et demi de lait, je les ai exposés à une température d'environ 45°; j'y ai ajouté à différentes reprises, en l'agitant, de l'acide hydrochlorique étendu, qui en a séparé tout le beurre et le caséum en une masse de caillé que j'ai séparé du sérum. Ce sérum ne réagissait plus sensiblement sur le papier teint en bleu par le tournesol, tandis que le lait, comme on le sait, le rougit; d'où il résulte que c'est au caséum que l'on doit attribuer la légère acidité du lait plutôt qu'aux acides acétique et lactique libres, dont la présence dans ce fluide ne me paraît pas bien démontrée. J'ai mélangé peu à peu au caillé ainsi obtenu environ cinq grammes de sous-carbonate de soude cristal-

lisé, réduit en poudre, et, à l'aide d'une douce chaleur, la dissolution s'est effectuée très-promptement; elle avait à peu près la même acidité que le lait récent, et m'a donné environ un demi-litre d'une sorte de crême, ou plutôt d'une excellente franchipane qui offrira de grandes ressources dans l'économie domestique, ou à des maîtres d'hôtel intelligens pour la préparation d'une foule de mets aussi délicieux que variés. J'en ai fait des crêmes aromatisées des plus excellentes. Si on restitue à cette sorte de franchipane une quantité d'eau égale à celle du sérum qui en a été séparé, et qu'on y ajoute un peu de sucre ordinaire, on produit une liqueur de la plus parfaite homogénéité, en tout absolument semblable au lait, mais dont la saveur est bien plus agréable. Cependant, me défiant de mon goût, et afin de porter un jugement définitif à cet égard, j'ai eu recours à une jeune personne bien connue pour la délicatesse de son palais, laquelle, après avoir dégusté comparativement notre lait régénéré avec celui de la nature, s'est prononcée affirmativement en faveur du premier, et a trouvé à l'autre un goût de fourrage que j'attribue particulièrement à l'acétate de potasse.

Conserve de lait.

On a fait autrefois plusieurs essais infructueux pour dessécher le lait, afin de pouvoir le conserver. Ce serait bien vainement qu'on tenterait d'y parvenir en le faisant évaporer; car on n'aurait pour résultat qu'une matière brunâtre insoluble dans l'eau et inutile; mais, si on fait chauffer la liqueur laiteuse concentrée dont nous venons de parler avec environ son poids de sucre, elle

acquiert une fluidité remarquable, et il en résulte un sirop de lait excellent, parfaitement homogène. Etendu d'une assez grande quantité d'eau, il donne une liqueur d'un blanc opaque, absolument comme du lait sucré, mais d'un goût plus exquis. Comme ce sirop se conserve parfaitement, on conçoit que chacun pourra désormais, sans la moindre difficulté, avoir en quelque sorte sous la main sa provision d'un très-bon lait sans être obligé de recourir aux laitières. Le même sirop, étendu d'une plus ou moins grande quantité d'eau, offrira aux malades et aux convalescens un aliment très-sain, que l'on pourra aromatiser suivant leurs goûts, et qui ne les exposera sûrement pas à ces pesanteurs d'estomac que l'on attribue souvent et avec raison au lait. Ce sirop, réduit par la chaleur, en l'agitant sans discontinuer, et ayant soin de ne pas prolonger l'évaporation au-delà d'une certaine limite, passé laquelle le beurre ne manquerait pas de se séparer, m'a donné une confiture molle, laquelle, abandonnée pendant près d'un an dans un bocal imparfaitement bouché, s'est conservée sans avoir subi la moindre altération.

Dissoute dans l'eau bouillante, elle a servi pour le déjeûner à préparer du café, qui a été trouvé bien plus savoureux que celui que l'on aurait pu obtenir avec le meilleur lait. La même conserve, étendue en galettes minces et exposée à l'air, m'a fourni une matière blanche, sèche, facile à écraser, et qui a pu se conserver sans altération, comme la précédente, pendant le même laps de temps.

Je n'insisterai pas davantage sur tous les services que ces préparations ne manqueront pas de rendre surtout à

la navigation ; ce que j'en ai dit suffira pour les faire pressentir, et prouvera en même temps que la véritable science est celle qui apprend à augmenter nos jouissances en tirant le meilleur parti des productions de la nature.

Nancy, le 4 avril 1830.

Quelques *remarques sur les Bolides.*

Par Mr P. Prevost.

(Lues à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève, le 15 avril 1830.)

Assez long-temps après la chute, si bien attestée, d'une pierre de 56 livres, tombée du ciel dans l'Yorkshire le 13 décembre 1796, et même encore, après la pluie de pierres, si bien décrite, qui eut lieu à Laigle en Normandie trois ans plus tard, on continuait à élever des doutes sur la réalité des faits de cette nature. Les doutes ont cessé, mais on n'a pas fixé les incertitudes sur la cause. Il me semble cependant que l'opinion des physiciens qui envisagent les aérolithes comme des substances étrangères à la terre, est celle qui présente le moins de difficultés. Je ne crois pas inutile, par cette raison, de la reproduire sous sa forme la plus vraisemblable.

D'innombrables comètes circulent autour du soleil, et sans contredit à des distances fort indépendantes des

bornes de nos observations (1). Il n'est pas déraisonnable de supposer que les planètes (et la terre en particulier) puissent avoir des satellites cométaires, qui nous apparaissent lorsqu'ils s'approchent de nous, les uns sous l'aspect d'étoiles qui filent et s'éloignent rapidement; les autres sous celui de bolides (2). Ceux-ci appartiennent sans doute à la terre et contractent, en traversant notre atmosphère, une chaleur suffisante pour faire éclater leur surface (3).

Dans ces suppositions, qui n'offrent rien de contraire aux lois de la nature, il n'est peut-être pas encore temps de rechercher l'origine de ces comètes planétaires. Sont-elles des corps primitivement ainsi projetés, ou des corps rencontrés? Et, dans ce dernier cas, ne seraient-elles point des fragmens détachés d'autres corps plus considérables, ou des corps circulans dérobés à quelque autre centre d'attraction? — Il ne me semble pas qu'il soit plus nécessaire de se décider entre ces possibilités, qu'il ne l'est de déterminer la cause de la projection de tout autre corps circulant, et en particulier des comètes solaires. C'est un objet de recherche subséquent, dont l'omission ne peut être présentée comme une objection à l'existence des satellites cométaires.

Plusieurs de ces satellites, disions-nous, traversent, à leur périgée, l'atmosphère terrestre, et s'y échauffent

---

(1) Lambert, *Cosmolog. Briefe.*

(2) Note finale *A.*

(3) L'échauffement d'un corps mû rapidement dans l'air a été suffisamment prouvé par Biot et d'autres physiciens, et dès 1803 par Pictet, *Bibl. brit.*, t. XXIII, p. 331.

au point de répandre une vive lumière. Pour que ce phénomène s'explique, ce n'est pas assez peut-être de prouver qu'un corps solide, doué d'un mouvement très-rapide, s'échauffe en traversant l'atmosphère; il faut, en outre, prendre en considération la densité de l'air à la hauteur où le bolide le traverse. Ceux de ces corps lumineux dont la hauteur a pu être calculée, étaient placés, au moment de l'observation, dans des régions de l'atmosphère où l'air que nous respirons aurait pu difficilement alimenter la combustion. L'objection qui naît de cette circonstance aurait plus de force si l'échauffement du projectile devait nécessairement avoir commencé dans le lieu même où il a été observé. Mais, au contraire, il y a plutôt raison de croire que, lorsqu'on l'a vu, il avait déjà passé à son périgée, point où il plongeait dans des couches plus basses de l'atmosphère, puisque, dans les cas bien observés, les bolides très-élevés paraissaient fuir et disparaître rapidement. A la vérité, cette réponse à l'objection semblerait difficilement applicable à des élévations pareilles à celles des étoiles qui filent, quoique cette application n'offre, après tout, rien de contradictoire. De tels corps peuvent décrire des orbites très-excentriques, et avoir traversé l'atmosphère, soit qu'ils appartiennent à la terre ou à quelque autre centre d'attraction.

Admettons donc enfin, comme probable, que tous les bolides, même les plus élevés, ont contracté leur chaleur dans des couches d'une densité suffisante pour cet effet. Il n'en est pas moins vrai que cette chaleur, ou du moins la lumière qui en est la suite, existe et se conserve, dans des couches très-rares de notre air, assez pour que l'œil puisse

en être affecté. Le bolide observé à Genève, le 8 mars 1798, a été soumis au calcul d'après quelques observations simultanées, et sa hauteur verticale a été estimée de deux lieues et demie, limite inférieure, probablement bien dépassée. Celle du bolide de mars 1719 était, d'après le calcul de HALLEY, de vingt-quatre lieues ; et, d'après les observations calculées de BENZENBERG et BRANDES, quelques-unes des étoiles filantes qu'ils ont vues étaient à cinquante lieues de hauteur.

On ne peut donc s'empêcher de reconnaître que l'incandescence, ou du moins la lumière des bolides, a pu être, sinon primitivement contractée, du moins conservée et maintenue à des hauteurs de $2\frac{1}{2}$, 24 et même 50 lieues. Je me borne à faire remarquer ce fait (1), qui me paraît incontestable, et qui, joint à la remarque précédente (2), répond, je crois, à l'objection, puisqu'il en résulte que, de telle manière que l'on conçoive la cause du fait, la difficulté n'est nullement liée à l'explication proposée ; et que la seule conséquence à déduire d'observations pareilles, est que peut-être nos conceptions habituelles relatives à la constitution de notre atmosphère dans ses couches supérieures laissent quelque chose à désirer.

Nous croyons donc probable que les satellites cométaires s'échauffent dans l'atmosphère, et que ce sont ces corps échauffés qui se présentent à nous sous l'aspect de bolides ou d'aérolithes.

---

(1) Je tâche ici d'écarter les vues hypothétiques, et je sépare du texte ce qui s'y lie. — *Voir* la note finale *B*.

(2) Sur l'origine de la chaleur dans les couches inférieures.

Mais de nouvelles difficultés nous arrêtent en suivant, à l'aide de ces données, le phénomène dans toutes ses phases; et d'abord qu'est-ce que cet éclat, cette détonation, cette espèce de fulmination d'un bolide? La composition des débris qu'il projette ne semble pas propre à produire de tels effets. Là-dessus je dois me borner à faire remarquer que rarement peut-être se trouve-t-il des bolides visibles d'un si petit diamètre qu'ils éclatent tout entiers. Presque toujours sans doute ce ne sont que des écailles ardentes, détachées de sa surface. La simple dilatation, et mieux encore la fusion, suffirait pour les détacher; mais elle ne suffirait pas pour les lancer et les dérober à l'adhésion ou à l'attraction du bolide. Cette fusion ou cette dilatation pourrait être accompagnée d'un dégagement de gaz, suffisant pour opérer une projection. Une telle cause pourrait encore n'agir que dans quelques cas, puisqu'il n'arrive pas toujours que l'apparition d'un bolide enflammé soit liée à une chute ou à une pluie de pierres.

Si la supposition du dégagement de gaz dont il s'agit n'est pas suffisamment autorisée, une autre cause très-probable se présente, qui doit, en plusieurs cas, opérer une projection de l'écaille peu adhérente vers le globe terrestre, et produire sa chute presque immédiate. C'est la pesanteur, jointe à quelque dérangement dans la situation de l'écaille détachée, ou à quelque circonstance de sa première situation, tendant à diminuer sa vitesse de translation. La circonstance que j'ai principalement en vue est le mouvement probable de rotation, que la projection même (quelle qu'en soit l'origine) a dû presque toujours imprimer au bolide. Un point quelconque de

sa surface peut, selon sa position, être projeté par cette rotation, et, par exemple, porté en arrière du bolide et dans un sens opposé au mouvement de translation. Dès-lors l'écaille séparée a une vitesse moindre que le corps entier circulant; et si, à ce moment, l'attraction de ce corps cède à l'attraction terrestre (1), le fragment détaché suivra une nouvelle orbite, qui le rapprochera de la terre, et souvent l'y fera descendre rapidement. Le même effet aurait lieu, si l'écaille se trouvait accidentellement placée de manière à donner prise à la résistance, à l'échauffement, à l'entassement, au frottement de l'air, avec plus d'avantage que n'en a, sous ce rapport, la surface entière du bolide; cas très-facile à concevoir.

Il est à remarquer, à ce sujet, que plusieurs écailles ardentes ainsi détachées, si les circonstances retardatrices sont insuffisantes pour opérer leur chute rapide vers la terre, suivront quelque temps le bolide dans sa trajectoire, en vertu de la force d'inertie. D'un côté, la résistance de l'air a sur elles plus d'influence (leur force pour la vaincre étant diminuée en raison du cube, et la résistance seulement en raison du carré des dimensions analogues des projectiles); d'autre part, le bolide les protége contre l'impétuosité du courant. Les plus grosses et les plus voisines s'attacheront à ce grand corps, les autres suivront à des distances graduées, et il en résultera pour nous l'aspect d'une queue enflammée (2); phénomène qui accompagne le plus souvent

(1) Note finale *C*.

(2) Note finale *D*.

les bolides, et qui a probablement toujours lieu dans le cas d'une chute ou pluie de pierres.

Il n'y a, je crois, dans les circonstances indiquées, rien d'invraisemblable. D'après la masse de la terre et la proximité du bolide, divers accidens peuvent favoriser la projection d'une écaille séparée de la surface dont elle faisait partie. Mais il y a lieu de demander d'où naît le bruit, la détonation qui se fait souvent entendre à peu près au moment où le bolide lance ou laisse tomber quelques pierres. Peut-on supposer que la surface dure, placée sous celle qui reçoit immédiatement l'incandescence ou la fusion, éclate dans une assez grande étendue pour détoner? Cette circonstance particulière du phénomène (la détonation, en général le son produit à ces hauteurs) mérite d'être étudiée et appelle l'attention des physiciens. Je ne crois pas que la difficuté de l'expliquer pleinement soit une objection à la supposition des satellites cométaires et à l'emploi de ces satellites, pour expliquer les phénomènes généraux des bolides et des pierres qui tombent de l'air; supposition et application qu'il serait d'ailleurs, si je ne me trompe, difficile de remplacer.

En s'occupant des phénomènes de ce genre, on sent avec regret l'extrême difficulté de les suivre, et de déterminer avec précision les circonstances les plus propres à nous éclairer sur leur nature et sur leurs causes. Il en est deux sur lesquelles j'insisterai, comme pouvant fixer utilement l'attention des observateurs. La première se lie à la direction des bolides. Cette direction est en partie réelle, en partie apparente. Celle-ci (la direction apparente) tient au mouvement de l'observateur, c'est-à-dire,

à celui de la terre. Elle est donc bien connue, et, en se mêlant à la direction réelle dans tous les cas, elle devrait, à la longue, se faire remarquer. Ainsi, par exemple, et sans entrer à cet égard dans aucune discussion exacte, on sent que tout corps étranger à la terre, qui traverse notre atmosphère, doit être affecté d'un mouvement apparent de l'est à l'ouest (1). La seconde circonstance, bien plus importante mais plus difficile à remarquer, est le retour du satellite cométaire. S'il se mouvait dans un milieu non-résistant, il serait un peu moins inaccessible à nos observations sous ce point de vue; mais, dès qu'à son périgée il plonge dans l'atmosphère, la résistance qu'il y éprouve le précipite vers son centre d'attraction, dont chaque période tropique le rapproche, sans parler des perturbations possibles dans tout le cours de sa trajectoire.

En parcourant quelques observations de bolides sous cet aspect, et en m'attachant en particulier à celles qui m'ont le plus occupé, voici les faits que me fournit le bolide du 8 mars 1798.

La déviation de ce bolide était de l'est à l'ouest, déclinant au sud; et, de Genève, où il fut observé, elle

---

(1) La direction, bien observée sous le point de vue de la distinction ici mentionnée, fournirait l'explication de quelques apparences, qui, au premier coup-d'œil, paraissent fort étranges. Ainsi peut-être (comme on l'a déjà remarqué) l'état stationnaire, l'immobilité momentanée de certains bolides peuvent dépendre de leur mouvement vertical, ou en général du rapport de leur mouvement à celui de la terre. Notre dessein n'est pas ici d'entrer dans de tels détails.

le portait sur Villefranche. Or, la même année, à la même heure ou fort peu plus tard, un bolide, mû à très-peu près dans le même sens, passa sur Villefranche et laissa tomber, près de cette ville, une pluie de pierres. Quant au jour, la date de Genève ne peut offrir d'incertitude, ayant été inscrite par l'observateur à la suite de l'observation. La date du bolide de Villefranche a été recueillie beaucoup plus tard par différentes personnes, et offre des variantes telles qu'en comparant les faits, on a encore lieu de soupçonner que les deux bolides n'en faisaient qu'un. Mais les trois différens jours indiqués traditionnellement pour celui de Villefranche (1), étant tous trois différens de celui de Genève, permettent également de supposer que deux bolides ont passé par la même route, et décrit la même portion d'orbite à peu de jours de distance l'un de l'autre. Dans cette hypothèse, si l'on attribue la discordance des époques traditionnelles à l'emploi confus des deux calendriers (alors à peu près également en usage), on trouve que, dans le cas le plus probable, l'apparition du bolide à Villefranche a suivi, à la distance d'un seul jour, celle qui avait eu lieu à Genève. On aurait donc observé le retour d'un bolide, ou satellite cométaire de la terre, dont le temps périodique serait de vingt-quatre heures.

En comparant ce temps à celui de la période tropique de la lune, et employant la distance moyenne de celle-ci,

---

(1) Selon ISARN, le 17 mars. — Si à *mars* on substitue *ventose*, on tombe sur le 9 mars, postérieur d'un jour au bolide de Genève (*Bibl. brit.*, t. XXIII, p. 218.)

on trouve que celle du satellite qui décrirait son orbite en vingt-quatre heures serait d'environ 10000 lieues (1). S'il y avait réellement un tel satellite attaché à notre terre, son orbite devrait être fort excentrique, pour qu'il eût son périgée dans notre atmosphère; et sa vitesse, à ce point, serait fort grande.

Du reste, pour expliquer les diverses apparences, il y a, dans les mouvemens cométaires, un nombre infini de combinaisons des circonstances, qui ont, dans tous les cas, plus ou moins d'influence, et que l'on devrait prendre en considération; la distance moyenne, l'excentricité, l'inclinaison de l'orbite cométaire sur l'équateur, enfin les perturbations, dont nous avons déjà fait mention et qu'il serait superflu de détailler ici.

En résumé, il semble que les objections faites contre l'explication des aérolithes par le passage de divers satellites cométaires (objections tirées ou de l'invraisemblance de l'existence de tels satellites, ou de leur hauteur), il semble, dis-je, que ces objections ne sont pas insolubles (2), et que, pour appliquer l'explication aux observations, il serait utile de noter avec soin et de discuter en détail la direction des bolides; puis enfin d'examiner leurs routes et leurs dates avec assez d'attention pour discerner leurs retours, si jamais ces retours ont lieu.

---

(1) 9873, en négligeant 16 minutes d'excès.

(2) Note finale *E*.

NOTES.

Note *A* (de la page 352).

Des satellites cométaires.

J. A. Deluc dit que Maskelyne a soupçonné que les bolides étaient des satellites de la terre. (*Abrégé des principes et des faits concernant la cosmologie et la géologie; Brunswick*, 1803, p. 99.)

Note *B* (de la page 354).

L'incandescence maintenue à des hauteurs de $2\frac{1}{2}$, 24 *et* 50 *lieues.*

A moins de recourir à des suppositions qui me semblent difficiles à admettre, par exemple, que de l'intérieur du corps, dès que sa surface s'enflamme, il se dégage sans cesse un gaz propre à alimenter la combustion; ou que la lumière de ces lunes cométaires soit, comme celle de notre principal satellite, une lumière réfléchie. Je ne crois pas à propos de discuter ici ces suppositions. Si, du reste, elles devenaient probables, l'objection à laquelle nous répondions dans le texte serait résolue.

Je ferai mention, dans cette note, d'une conjecture que j'aimerais à voir discutée et appréciée par les juges compétens. Ne peut-on point admettre un air subtil, qui s'élève au-dessus de celui qui nous entoure? Sans doute cet air léger se mêle à notre air grossier dans les couches même les plus basses (1);

(1) Dans nos petits appareils, le mélange serait égal dans toutes les couches. Dans une colonne de l'atmosphère, le gaz pesant ne forcerait-il pas le gaz léger à s'élever un peu plus que lui? — Peu importe à notre objet.

mais, s'il est très-subtil et à peu près incoërcible dans nos appareils, nous ne pouvons pas l'analyser. Il y a cependant un cas où peut-être il se manifeste. Je veux parler de l'expérience dans laquelle on est parvenu à soutenir, dans un tube barométrique, une colonne de 72 pouces, sans limite supérieure assignable. C'est à l'aide de diverses précautions, dont l'effet est évidemment de défavoriser le passage de l'air subtil par les interstices. Reste à savoir si l'on expliquera mieux ce phénomène par les hypothèses d'adhésion ou de capillarité, que par celle d'un air subtil, dont le poids ne se fait sentir à nous que très-difficilement.

Ce gaz subtil pourrait expliquer la combustion et le son, produits dans les grandes hauteurs de l'atmosphère.

Note *C* (de la page 356).

L'attraction terrestre.

Que l'attraction du globe terrestre puisse aisément l'emporter sur celle du bolide, à la surface de celui-ci, c'est ce qui ne peut être mis en doute. Supposons les deux corps de même densité, l'un et l'autre sphériques; et, dans une simple esquisse de calcul, négligeons la distance du bolide à la terre en comparaison du rayon de celle-ci : au point où ces deux corps s'approchent le plus, un point de la surface du bolide sera attiré par chacun d'eux dans le rapport de leurs diamètres respectifs (1). Ce rapport serait presque toujours représenté faiblement par celui de 1000 à 1, puisque ce serait attribuer au bolide un diamètre de demi-lieue ou plus.

Malgré cette énorme supériorité, on sait assez que l'écaille détachée de la surface du bolide, jouissant de toute la vitesse de celui-ci, échapperait, comme lui, à la pesanteur terrestre,

(1) Savoir, directement comme les masses, et inversement comme les carrés des distances aux centres des deux sphères.

si la vitesse de rotation rétrograde, ou la plus grande résistance qu'elle éprouve, en vertu d'une situation défavorable, ne retardait sa force tangentielle.

Note *D* (de la page 356).

Une queue enflammée.

Cet appendice lumineux doit être le plus souvent produit par la retardation des fragmens dont il se compose. Il pourrait arriver cependant qu'il résultât de l'accélération de ces fragmens un appendice précurseur; mais il faudrait pour cela que la rotation fût très-rapide. Cette vitesse, s'ajoutant à celle de translation, forcerait les fragmens du bolide à le précéder dans la circulation, et lui donnerait cette apparence que l'on a observée quelquefois dans les comètes solaires, et que l'on a désignée par le nom de *chevelure*. Mais, d'un côté, la nature de ces corps circulans s'est présentée, dans quelques cas, comme peu propre à de tels effets (1), et, d'autre part, ils traversent des espaces qui paraissent n'offrir aucune résistance. Nous n'établissons donc jusqu'ici, entre ces comètes et les satellites cométaires, qu'une comparaison nominale, sous le rapport de ces appendices lumineux. Si ce rapport existe, c'est à l'aide des observations assidues des astronomes qu'on peut espérer de le saisir.

Note *E* (de la page 360).

Les objections ne sont pas insolubles.

Plusieurs autres remarques pourraient servir à dissiper des doutes, qui s'offriront probablement aux personnes peu accoutumées à discuter certaines apparences; doutes qui peuvent même jeter quelque confusion dans le simple récit

---

(1) Les comètes ont paru peu massives, rarement peut-être solides.

des faits observés. Par exemple, il est ordinaire d'entendre les observateurs parler de la *chute* du bolide qui a frappé leur vue. Il peut se faire, à la vérité, qu'un très-petit bolide éclate et tombe au lieu que l'œil désigne. Mais si (comme c'est sans doute le cas le plus fréquent) le bolide est très-grand et laisse tomber des débris de sa surface, on court risque de se tromper en marquant le lieu de leur chute. S'il a de l'éclat joint à beaucoup de vitesse, il paraîtra le plus souvent tomber à notre horizon sensible. C'est de là que les bolides très-élevés ont pris le nom d'*étoiles tombantes*. Si, en effet, un corps s'enflamme en traversant l'atmosphère très-rapidement, il y a deux causes pour lesquelles il doit paraître s'abaisser, descendre et s'abattre à l'horizon ; la première est que l'angle visuel, qui mesure sa hauteur apparente, diminue rapidement et finalement s'évanouit ; la seconde est que le corps lui-même, à une grande distance, disparaît optiquement, peut-être même réellement, s'il atteint un espace tellement privé de toute espèce d'air, que sa clarté n'y puisse être entretenue.

Tout ceci est dit en supposant la trajectoire horizontale et rectiligne, et sera d'un bien plus grand effet, si cette trajectoire est inclinée et concave vers la terre.

Sur *l'Acide pyrophosphorique et les pyrophosphates* (1).

Par M. Stromeyer.

M. Stromeyer a communiqué, le 2 janvier 1830, à la Société royale des Sciences de Gottingue, des recherches sur l'acide pyrophosphorique et les pyrophosphates.

---

(1) Traduit de l'allemand par Jules Gay-Lussac.

Quelques années auparavant, un de ses auditeurs avait fait par hasard l'observation que le phosphate de soude, lorsqu'il avait été calciné, précipitait, non plus en jaune mais en blanc, le nitrate d'argent. M. Stromeyer trouva non-seulement cette observation exacte, mais il se convainquit aussi que l'acide phosphorique, préparé en traitant le phosphore par l'acide nitrique, acquérait pareillement cette propriété par la calcination; et que l'acide, qui se forme par la combustion vive du phosphore dans l'air et dans l'oxigène, produisait également dans la dissolution d'argent un précipité blanc, sans avoir besoin d'être préalablement calciné (1).

Alors occupé d'autres recherches, M. Stromeyer avait interrompu les expériences qu'il s'était proposé de faire pour éclaircir cette singulière manière de se comporter du phosphate de soude et de l'acide phosphorique, lorsque le travail sur le phosphate de soude, qu'a publié récemment M. Clark dans le Journal d'Edimbourg du docteur Brewster, rappela son attention sur cet objet. M. Clark, qui avait aussi observé que le phosphate de soude calciné précipitait en blanc la solution d'argent, fut conduit à faire quelques expériences comparatives sur le phosphate de soude calciné et le même phosphate non calciné. Il s'ensuivit, que le phosphate calciné se combinait à l'eau dans d'autres proportions, et qu'il cristallisait aussi sous une autre forme que le phosphate de soude ordinaire. C'est pour le distinguer de ce der-

(1) L'acide qui se forme sous l'eau par la combustion du phosphore au moyen de l'oxigène, appartient à l'acide phosphatique et réduit la dissolution d'argent.

nier, que M. Clark lui a donné le nom de *pyrophosphate de soude*. Cette dénomination est très-convenablement choisie; aussi M. Stromeyer l'a-t-il adoptée pour distinguer l'acide et ses combinaisons salines.

Du reste, M. Clark n'a pas poussé plus loin ses expériences sur le phosphate de soude, et n'a soumis à aucun examen récent le précipité que ce phosphate forme dans la solution d'argent. Aussi laisse-t-il complètement indéterminée la cause de la différence du phosphate calciné et du phosphate ordinaire. Néanmoins, voyant que, lors du changement du phosphate en pyrophosphate de soude, à l'exception d'une petite quantité d'eau, aucun autre corps n'en était éliminé, il a pensé que la formation du pyrophosphate pouvait bien provenir d'un phénomène semblable à celui qui a lieu par la calcination du sulfite de soude, qui, sans changer de poids, se décompose en sulfate de soude et sulfure de sodium. Mais, comme c'est l'acide phosphorique qui a été changé en acide pyrophosphorique, fait qui est resté inconnu à M. Clark, son hypothèse ne peut être admise, et n'a pas besoin d'être examinée plus long-temps.

Il parut donc à M. Stromeyer qu'il était de la plus grande importance de rechercher si le pyrophosphate différait essentiellement du phosphate dans ses propriétés chimiques; et si, particulièrement, le précipité que ce sel forme, non-seulement dans la solution d'argent, mais aussi dans toute autre dissolution métallique, montrait des différences dont on pût conclure en toute sûreté une différence notable entre l'acide pyrophosphorique et l'acide phosphorique.

Les recherches suivantes, faites à cette fin, ont donné

des résultats si satisfaisans, qu'on ne saurait élever aucun doute sur les caractères qui distinguent l'acide pyrophosphorique et les pyrophosphates, de l'acide pyrophosphorique et de ses sels.

Comme c'est la manière dont se comporte le pyrophosphate de soude avec la solution d'argent qui a donné lieu à sa découverte, et que c'est par là qu'on reconnaît et qu'on peut déterminer le mieux l'acide pyrophosphorique, les premières recherches ont été dirigées vers le pyrophosphate d'argent.

Les deux sels d'argent diffèrent, non-seulement par la couleur, mais de plus par leur densité; celle du pyrophosphate est de 5,306, à la température de 7°,5, et celle du phosphate de 7,321. Aussi, lorsqu'on emploie des quantités égales de nitrate d'argent, obtient-on avec le pyrophosphate de soude un précipité beaucoup plus volumineux qu'avec le phosphate.

Secs, tous deux sont pulvérulens; tous deux, lorsqu'on les a préalablement bien desséchés et qu'on les expose à une chaleur rouge, ne donnent point d'eau, et par conséquent ils sont anhydres. Cependant le pyrophosphate, lors de sa précipitation, semble retenir de l'eau; mais c'est pour l'abandonner tout aussitôt, comme le font d'autres sels, et particulièrement le carbonate de chaux.

Le pyrophosphate d'argent fond, sans s'altérer, à une température au-dessous du rouge, en un liquide brun foncé, qui par le refroidissement se prend en une masse saline incolore, et cristallise en aiguilles.

A la première impression de la chaleur, long-temps avant la fusion, il se colore en jaune-brun, et, après

être refroidi, retient une nuance de cette couleur. Le phosphate d'argent fond au contraire difficilement : porté à une forte chaleur rouge avec la lampe à alcool sur une feuille de platine ou dans un tube de verre, il ne peut être liquéfié. Mais il entre en fusion, si on le soumet à la flamme du chalumeau, ou si on le chauffe sur une feuille de platine à la lampe de Marcet. A une chaleur faible, même avant le rouge obscur, sa couleur jaune se change en rouge-brun; le refroidissement la fait disparaître, pour faire renaître la couleur jaune. Par la fusion, il prend comme le pyrophosphate une couleur brun foncé; mais il se prend en une masse de couleur jaune, lorsqu'il est refroidi. Néanmoins, si on le tient quelque temps de plus en fusion, il se forme un peu de pyrophosphate d'argent qui le rend plus fusible, et lui donne aussi une couleur plus pâle; et si on le chauffe alors au chalumeau ou à la lampe à alcool, pourvu qu'il soit en contact avec la flamme, et particulièrement la flamme intérieure, il paraît, après le refroidissement, coloré en blanc à sa surface. Une très-petite quantité de pyrophosphate, mêlée au phosphate d'argent, le rend aussi beaucoup plus fusible. A la lumière, le pyrophosphate d'argent se colore en rouge, tandis que le phosphate y devient noir.

Le pyrophosphate est insoluble dans l'eau comme le phosphate; il n'est point altéré en le faisant bouillir avec l'eau. L'acide nitrique le dissout facilement, et l'ammoniaque le précipite de cette dissolution sans qu'il éprouve d'altération. Mais chauffe-t-on cette dissolution avec l'acide nitrique, l'ammoniaque en précipite du phosphate jaune d'argent.

L'acide muriatique le décompose immédiatement en chlorure d'argent, en mettant l'acide pyrophosphorique en liberté.

L'acide sulfurique se comporte avec lui absolument comme l'acide nitrique.

L'acide acétique ne paraît avoir aucune action sur ce sel. Il est, du reste, assez soluble dans l'ammoniaque, et les acides l'en précipitent sans l'altérer.

Fait-on bouillir le phosphate d'argent avec le pyrophosphate de soude, il n'éprouve pas la moindre décomposition. Le pyrophosphate d'argent, tout au contraire, bouilli avec le phosphate de soude, se change presque instantanément en phosphate d'argent jaune, tandis que l'acide pyrophosphorique se combine à la soude pour former du pyrophosphate. D'autres pyrophosphates, tels que ceux de cuivre, de plomb, de zinc, etc., ont été traités de la même manière avec le phosphate de soude, et se sont conduits de même en tout point. On pouvait s'attendre, d'après cela, et l'expérience l'a confirmé, que, en mettant le nitrate d'argent dans une dissolution de phosphate et de pyrophosphate de soude, le phosphate d'argent se précipiterait le premier, et ensuite le pyrophosphate.

D'après cela, l'acide pyrophosphorique devra se placer après l'acide phosphorique, en raison de son affinité pour les bases salifiables ; et de cette seule propriété on est en droit de déduire que cet acide est essentiellement différent de l'acide phosphorique.

Des différences non moins frappantes se retrouvent dans l'action du pyrophosphate de soude sur les autres solutions métalliques, surtout lorsque l'on compare

les pyrophosphates avec les phosphates qu'elles fournissent.

Un fait remarquable, et qui sert de caractère au pyrophosphate de soude, c'est que les pyrophosphates, précipités par ce sel des solutions métalliques, se dissolvent presque entièrement, comme le pyrophosphate d'argent, dans un excès de pyrophosphate de soude; et que plusieurs d'entre eux sont redissous avec une facilité extraordinaire. Ce cas se présente particulièrement avec les pyrophosphates de plomb, de cuivre, de nickel, de cobalt, d'urane, de bismuth, de manganèse et d'oxidule de mercure, aussi-bien qu'avec ceux de glucine et d'yttria. Font seuls exception : les pyrophosphates d'oxide de mercure et d'oxide de chrôme, de baryte, strontiane et chaux; cependant ces derniers, précipités à froid, sont redissous, quoiqu'en très-petite quantité, par le pyrophosphate de soude.

Le phosphate de soude, au contraire, ne présente presque généralement, avec les solutions métalliques, que des précipités permanens. Cette si grande différence, dans la manière de se comporter du phosphate et du pyrophosphate de soude, doit être attribuée à la formation de sels doubles très-solubles, que ce dernier sel produit avec la plupart des autres pyrophosphates.

Ces expériences ne permettent pas de douter que l'acide pyrophosphorique ne diffère essentiellement de l'acide phosphorique dans sa constitution chimique; et que par conséquent l'on ne doive aussi-bien le distinguer de l'acide phosphorique, que les acides phosphoreux et hypophosphoreux. Cependant, quelle que soit la cause de leur dissemblance, qu'elle soit due à une inégale oxigé-

nation ou à toute autre cause, comme jusqu'à ce jour on n'a point donné, à ce sujet, d'éclaircissement satisfaisant, il est indispensable de se livrer à quelques nouvelles recherches pour la découvrir.

Comme l'acide pyrophosphorique obtenu par la calcination de l'acide phosphorique, aussi-bien que celui qui provient de la combustion du phosphore, perd, lorsqu'on l'expose à l'air, la propriété de précipiter le sel d'argent en blanc, et redevient exactement semblable à l'acide phosphorique ordinaire, il ne paraît pas tout-à-fait invraisemblable que l'acide phosphorique ne doive son changement en acide pyrophosphorique à une désoxigénation, et qu'ainsi l'acide pyrophosphorique ne soit un acide hypophosphorique qui occupe, quant à l'acidité, un degré intermédiaire entre l'acide phosphorique et l'acide phosphoreux. Ce nouvel acide ne peut être une simple variété de l'acide phosphatique, puisqu'il ne réduit pas l'oxide de mercure ni ses sels, et qu'il ne se décompose pas à une forte chaleur. Comme il ne se forme point d'acide phosphorique par la combustion du phosphore dans l'air ou dans l'oxigène, mais bien de l'acide pyrophosphorique; que d'ailleurs beaucoup de substances très-analogues au phosphore, telles que le sélénium, le soufre, l'arsenic, lorsqu'on les brûle dans l'oxigène, ne passent pas au *maximum* d'oxidation, mais à un degré inférieur; et bien plus, que la chaleur, lorsqu'elles se trouvent au plus haut degré d'oxidation, les abaisse au plus faible, ces considérations ont fait prévaloir l'opinion que l'acide pyrophosphorique résultait en effet d'une désoxigénation; et ce qui semblait venir encore à l'appui de cette opi-

nion, c'est que l'acide phosphorique et le pyrophosphate de soude, lorsqu'on les chauffait avec l'acide nitrique, se changeaient promptement en acide phosphorique et en phosphate de soude ordinaires. Mais l'acide nitrique n'éprouve pas la moindre décomposition. Les acides sulfurique, muriatique, acétique, et même l'acide phosphorique, chauffés avec l'acide pyrophosphorique et le pyrophosphate de soude, donnent les mêmes résultats que l'acide nitrique. Il suffit même de faire bouillir dans l'eau l'acide pyrophosphorique, pour le convertir en acide phosphorique ; et cependant le pyrophosphate de soude, traité de la même manière, n'est point décomposé. Comme, pendant la transformation de l'acide phosphorique et du phosphate de soude en acide pyrophosphorique et en pyrophosphate de soude, on n'a remarqué aucun dégagement d'oxigène; cette seule considération détruit tout-à-fait l'opinion que l'acide pyrophosphorique puisse être un acide hypophosphorique.

C'est avec aussi peu de fondement qu'on pourrait admettre que l'acide pyrophosphorique est de l'acide phosphorique oxigéné ; car, pendant la calcination du phosphate de soude il ne se dégage pas non plus d'oxigène ou de gaz hydrogène phosphoré, mais seulement, d'après la remarque de M. Clark, une très-petite quantité d'eau sentant l'empyreume, et qui rougissait faiblement le tournesol à cause d'une petite quantité d'acide carbonique qu'elle contenait en dissolution. Cette eau provient évidemment d'une dessication incomplète du phosphate de soude. Quant aux traces d'huile empyreumatique et d'acide carbonique, elles

proviennent sans aucun doute des os et du carbonate de soude employés pour la préparation du phosphate.

Les précipités d'argent obtenus par le phosphate ou le pyrophosphate de soude étant tout-à-fait anhydres, comme nous l'avons déjà fait remarquer plus haut, la différence des deux acides phosphorique et pyrophosphorique ne peut évidemment être attribuée à la présence de l'eau; et maintenant, comme, d'après ce qui a déjà été rapporté sur les propriétés des pyrophosphates, rien ne porte à supposer que la différence de ces sels avec les phosphates soit basée sur la proportion dans laquelle l'acide est chez eux combiné à la base, il est probable que la différence entre les deux acides n'est pas dépendante de celle des proportions de leurs élémens, mais bien plutôt de la manière dont ils sont combinés ensemble.

Pour obtenir la certitude de ce fait, il était nécessaire de faire une analyse comparative d'un des pyrophosphates avec le phosphate correspondant, et d'examiner attentivement le pyrophosphate, et dans sa composition, et dans les changemens qu'il subit par sa conversion en phosphate. A cette fin, on a choisi le phosphate d'argent, parce que ce sel est une des combinaisons les plus remarquables de l'acide pyrophosphorique, et que la facilité avec laquelle on peut déterminer la quantité d'argent en combinaison, ou la séparer, convenait parfaitement à ces recherches.

1^{g},001 de pyrophosphate de soude, précipités par le nitrate d'argent, ont donné 2^{g},234 de pyrophosphate d'argent.

Cette expérience, répétée avec 2,536 de pyrophos-

phate de soude, a donné 5,606 de pyrophosphate d'argent.

100 de pyrophosphate de soude fournissent donc en pyrophosphate d'argent :

D'après l'expérience	Ire,	223g,11 ;
	IIe,	221 ,06.
Moyenne......		222 ,085.

1 gramme de nitrate d'argent fondu a été dissous dans l'eau et précipité avec soin par le pyrophosphate de soude, jusqu'à ce que le précipité ne se redissolve plus ; et l'on a obtenu 0g,909 de pyrophosphate d'argent.

De 1 gramme du même nitrate d'argent précipité par le phosphate de soude, on a obtenu 0g,817 de phosphate d'argent. En reprenant cette expérience, 2g,097 de nitrate d'argent, précipités par le pyrophosphate de soude, ont fourni 1g,9145 de pyrophosphate d'argent ; et 2g,241 de nitrate d'argent, précipités par le phosphate de soude, ont produit 1g,842 de phosphate d'argent. En admettant que 100 parties de nitrate d'argent fondu contiennent 68,6 d'oxide d'argent, il s'ensuit que 100 de pyrophosphate d'argent se composent de :

	Oxide d'argent.	Acide pyrophosphorique.
Exp. Ire,	75,467	24,533 ;
IIe,	75,452	24,348 ;
Moyenne...	75,459	24,541 ;

et 100 parties de phosphate d'argent de :

	Oxide d'argent.	Acide phosphorique.
Exp. Ire,	83,965	16,035 ;
IIe,	83,459	16,541.
Moyenne...	83,712	16,288.

2,135 gram. de pyrophosphate d'argent, dissous dans l'acide nitrique, ont donné, en précipitant l'argent par l'acide hydrochlorique, 1,994 grammes de chlorure d'argent.

Dans une autre expérience faite avec 1,517 grammes de pyrophosphate d'argent, on a obtenu 1,407 de chlorure d'argent.

Si l'on suppose que le chlorure d'argent se compose de 4,5 de chlore et de 13,75 d'argent, et que ces 13,75 d'argent représentent 14,75 d'oxide d'argent; 100 parties de pyrophosphate d'argent contiendront :

	Oxide d'argent.	Acide pyrophosphorique.
Exp. Ire,	75,480	24,520;
IIe,	75,042	24,958.
Moyenne...	75,261	24,739.

Traités de la même manière par l'acide muriatique, 2,0305 gram. de phosphate d'argent ont fourni 2,089 gram. de chlorure d'argent; en répétant l'analyse avec 1,617 gram. de phosphate d'argent, la quantité de chlorure d'argent s'est élevée à 1,662 gram.

D'après cela, 100 de phosphate d'argent se composent de :

	Oxide d'argent.	Acide phosphorique.
Exp. Ire,	83,147	16,853;
IIe,	83,218	16,782.
Moyenne....	83,183	16,817.

On a aussi décomposé le pyrophosphate d'argent par l'hydrogène sulfuré, après l'avoir dissous dans l'acide nitrique; et de 1g,712 de pyrophosphate d'argent, on

précipita 1,378 grammes de sulfure d'argent. Dans une autre expérience, 2,336 gram. de pyrophosphate d'argent, donnèrent un précipité de 1,877 de sulfure d'argent.

D'après cela, en admettant que dans 15,75 de sulfure d'argent il y ait 13,75 de métal, le pyrophosphate se composera, pour 100 parties, de :

	Oxide d'argent.	Acide pyrophosphorique.
Exp. Ire,	75,467	24,533;
IIe,	75,257	24,743.
Moyenne....	75,362	24,638.

De 1^{g},352 de phosphate d'argent, au contraire, on a obtenu 1^{g},205 de sulfure d'argent; par conséquent, dans 100 parties de phosphate d'argent, l'on trouve 83,469 d'oxide d'argent, et 16,531 d'acide phosphorique.

La composition de ces deux sels d'argent, d'après ces expériences, donne les proportions suivantes : 100 parties de pyrophosphate d'argent contiennent,

	Oxide d'arg.	Acide pyrophosphoriq.
D'après le nitrate d'arg.,	75,459	24,348.
D'après le chlorure d'arg.,	75,261	24,739.
D'après le sulfure d'arg.,	75,362	24,638.

Moyenne...	75,39	oxide d'argent.
	24,61	acide pyrophosphoriq.
	100,00.	

100 parties d'acide pyrophosphorique se combinent donc à 306,338 d'oxide d'argent, et 100 parties d'oxide d'argent prennent 32,644 d'acide pyrophosphorique.

100 parties de phosphate d'argent contiennent :

	Oxide d'arg.	Acide phosphorique.
D'après le nitrate d'arg.,	83,712	16,288.
D'après le chlorure d'arg.,	83,183	16,817.
D'après le sulfure d'arg.,	83,469	16,531.

Moyenne...	83,455	oxide d'argent.
	16,545	acide phosphorique.
	100,000.	

Donc, 100 d'acide phosphorique se combinent à 504,412 d'oxide d'argent; et 100 d'oxide d'argent exigent 19,825 d'acide phosphorique.

La quantité d'oxide d'argent qui se combine avec l'acide pyrophosphorique est à celle que prend l'acide phosphorique dans le rapport de 3 à 5.

C'est à cette grande capacité de l'acide phosphorique, qu'il faut attribuer la réaction acide que présentent les liquides après la précipitation du phosphate de soude, non-seulement par la dissolution d'argent, mais aussi par une dissolution fortement alcaline de chaux ou baryte, etc.; et c'est par suite de cet excès d'acide qu'ils retiennent en dissolution une partie du phosphate qui s'est formé. C'est par la même raison que le phosphate de soude entièrement neutralisé avec l'acide phosphorique, est changé par la chaleur en pyrophosphate de soude, sel qui possède une forte réaction alcaline.

Il ne resta plus alors qu'à déterminer combien de phosphate d'argent l'on obtenait avec le pyrophosphate de soude et le pyrophosphate d'argent, lorsque l'on convertissait l'acide pyrophosphorique de ce sel en acide phosphorique. A cet effet, on a changé 1,077 grammes de pyrophosphate de soude en phosphate de soude, en les

faisant bouillir avec de l'acide nitrique : puis, après avoir neutralisé la liqueur par la soude, on y a versé du nitrate d'argent, et l'on a obtenu un précipité de 3,400 grammes de phosphate d'argent.

De plus, 1^{g},712 de pyrophosphate d'argent, dont le métal avait été précipité par l'acide hydrosulfurique, fournirent, après leur conversion en phosphate de soude, et leur précipitation par le nitrate d'argent, 2^{g},543 de phosphate d'argent. Dans une autre expérience, 2,336 gram. de pyrophosphate obtenus de la même manière, ont produit 3,350 gram. de phosphate d'argent.

Ces expériences prouvent donc de la manière la plus certaine que l'acide pyrophosphorique, pendant son changement en acide phosphorique, et réciproquement l'acide phosphorique pendant sa transformation en acide pyrophosphorique, n'éprouvent aucune altération dans leur poids. Elles confirment par conséquent aussi l'opinion déjà mentionnée que l'acide pyrophosphorique, eu égard à la proportion de ses élémens, est absolument identique avec l'acide phosphorique ; et, d'après cela, il est clair que la différence de leurs sels ne doit être attribuée qu'à la manière différente dont les élémens de ces acides sont combinés entre eux dans chacun de ces composés, et surtout du degré de condensation qu'ils y ont éprouvé.

Nous trouvons donc dans l'existence de l'acide pyrophosphorique une preuve très-décisive et toute nouvelle, que les mêmes élémens chimiques, réunis entre eux dans les mêmes proportions, peuvent cependant donner lieu à des combinaisons tout-à-fait différentes, et dans leurs propriétés chimiques, et dans leurs propriétés physi-

ques ; et que par conséquent, pour beaucoup de corps, des changemens peuvent s'opérer dans leur combinaison sans occasioner d'altération dans les proportions de leurs élémens. C'est un fait qui, sans contredit, est, dans ses conséquences, d'une très-grande importance, et ouvre à la chimie un nouveau champ pour d'intéressantes recherches, parce que beaucoup de résultats, mal expliqués jusqu'ici, en recevront un nouveau jour. C'est surtout pour ce qui regarde la connaissance exacte de la nature chimique des corps organisés, que nous pouvons nous en promettre des éclaircissemens très-utiles ; ce fait nous aidera aussi à concevoir comment de la réunion d'un si petit nombre d'élémens, il peut résulter des composés si nombreux et si divers.

Notre honorable et savant compatriote Engelhart a observé que l'acide phosphorique, lorsqu'il vient d'être chauffé, précipite l'albumine ; tandis que celui qui ne l'a pas été, n'a point cette propriété. Il est probable que cet effet doit être attribué au changement de l'acide phosphorique en acide pyrophosphorique, opéré par la chaleur. Cette circonstance a déjà été remarquée par M. Gay-Lussac (*Annal. de Chim. et de Phys.*, t. XLI, p. 332) ; et les expériences que M. Stromeyer vient de publier ne laissent aucun doute à cet égard : lui-même s'est souvent servi de l'albumine comme d'un réactif très-sensible pour accuser la présence de l'acide pyrophosphorique.

Sur *un procédé électro-chimique, pour retirer le manganèse et le plomb des dissolutions dans lesquelles ils se trouvent.*

Par M. Becquerel.

(Lu à l'Académie des Sciences le 3 mai 1830.)

Aussitôt que l'on eut découvert la propriété, dont jouit la pile, de décomposer les acides et les dissolutions salines, au moyen de deux lames de platine qui plongent dedans, et sont en communication chacune avec l'une des extrémités de l'appareil, on reconnut que l'oxigène et les acides étaient toujours transportés au pôle positif, l'hydrogène et les bases au pôle négatif. Dans le cas où la dissolution renferme plusieurs combinaisons, il y a donc, de chaque côté, mélange de corps de même nature, et il reste à l'analyse chimique à en faire la séparation. Si l'on veut faire de suite cette analyse avec la pile, il faut disposer les appareils de manière à changer la nature de quelques-uns des élémens, sans modifier celle des autres, avec lesquels ils sont combinés ou mélangés.

Les recherches nombreuses, auxquelles je me suis livré, sur les rapports qui existent entre les affinités et les forces électriques, m'ont mis à même de résoudre cette question à l'égard du manganèse et du plomb; et je suppose que l'on peut obtenir des résultats semblables pour d'autres métaux, en étudiant convenablement leurs propriétés électro-chimiques. L'électricité, comme on va le voir, peut donc servir de réactif très-sensible, non-seulement pour découvrir la présence du manganèse et

du plomb dans les dissolutions, mais encore pour les en retirer avec facilité, au point de n'en laisser aucune trace, et sans craindre qu'ils n'entraînent avec eux d'autres métaux. Je pense que ces résultats pourront être utiles à la chimie. Avant d'exposer les principes sur lesquels repose la méthode d'analyse électro-chimique dont je viens de parler, je vais décrire l'appareil et le procédé dont j'ai fait usage.

On prend un bocal *A*, *A'* (fig. 1re), dans lequel on verse une dissolution de nitrate de cuivre; puis on plonge dedans un tube *bb'*, rempli, dans sa partie inférieure, d'argile légèrement humectée d'une dissolution d'acétate de soude, et l'on verse, dans sa partie supérieure, une dissolution d'acétate de fer. Une lame de platine *cc'*, qui communique avec le pôle positif d'une pile à petite tension (formée, par exemple, d'un seul couple), plonge dans l'acétate, et une autre lame de cuivre *dd'* en communication avec le pôle négatif, plonge dans le nitrate. Dès l'instant que l'appareil commence à fonctionner, comme le nitrate de cuivre se décompose avec facilité, sous l'influence de forces électriques très-faibles, le cuivre se réduit sur la lame de même métal, tandis que l'oxigène et l'acide nitrique sont transportés dans l'autre tube, où l'oxigène se dégage en partie, tandis que l'acide nitrique décompose l'acétate de fer en se combinant avec le métal et chassant l'acide acétique. L'action de cette pile étant trop faible pour décomposer par elle-même l'acétate et déterminer le transport de l'oxide de fer au pôle négatif, il en résulte que tous les produits qui se forment, restent dans le tube. La surface de la lame de platine conserve le brillant qu'elle avait avant l'expérience.

Vient-on à ajouter à la dissolution de l'acétate de fer une seule goutte d'acétate de manganèse qui ne renferme qu'un millième de gramme de ce sel, et même moins, la lame de platine, qui est le pôle positif, prend sur-le-champ une teinte légère de couleur de bistre. Augmente-t-on la quantité d'acétate de manganèse ; la couleur devient de plus en plus foncée, puis tout-à-fait noire. Cette réaction se produit tant qu'il y a du manganèse dans l'acétate de fer ; la substance, qui colore ainsi la lame de platine, est le peroxide de manganèse. Voici ce qui se passe dans cette expérience : la lame de platine exerce sur la dissolution des acétates une action décomposante, sans pouvoir cependant opérer leur décomposition à cause de la petite tension de la pile ; mais l'oxigène et l'acide nitrique, qui arrivent dans la dissolution, complètent la décomposition, l'oxigène en suroxidant le manganèse et probablement le fer, et l'acide nitrique en chassant l'acide acétique, qui devient libre ; le peroxide de manganèse étant insoluble dans ce dernier, se dépose sur la lame de platine comme une pellicule dont les parties ont un aspect métallique ; tandis que le peroxide de fer, s'il se forme, reste dissous dans les acides.

Je me suis servi d'une pile à petite tension, pour mieux faire connaître ce qui se passe pendant l'expérience ; mais on parvient au même résultat avec une pile ordinaire : on verse dans une capsule de porcelaine la dissolution d'acétate de fer et de manganèse, et l'on plonge dedans deux lames de platine, en communication chacune avec l'un des pôles de la pile. Il y a aussitôt décomposition de l'eau et dégagement de gaz ; l'oxigène,

en se rendant au pôle positif, suroxide le manganèse, qui abandonne alors l'acide acétique et se dépose, comme précédemment, sur la lame positive de platine. On voit maintenant pourquoi le nitrate de cuivre était nécessaire quand on a employé la pile à petite tension : l'eau n'étant pas décomposée, il fallait se procurer de l'oxigène et un acide plus fort que l'acide acétique; la décomposition facile du nitrate de cuivre a fourni l'un et l'autre. Le sulfate et le nitrate de manganèse conduisent au même résultat que l'acétate, parce que le peroxide de manganèse est insoluble dans les acides sulfurique et nitrique; mais les expériences rapportées dans ce Mémoire ont été faites particulièrement sur l'acétate.

Rien n'est plus simple que de séparer, par ce procédé, le manganèse du fer; il suffit de former une dissolution de ces métaux dans l'acide acétique, et de prendre des lames de platine assez grandes et une pile suffisamment énergique, pour que l'expérience puisse marcher promptement : quand on opère sur une petite quantité, quelques heures suffisent quelquefois, surtout si l'on a la précaution d'enlever de temps à autre le peroxide qui se dépose sur la lame positive de platine. Quand la dissolution renferme un gramme d'acétate de manganèse, il faut vingt-quatre heures, et quelquefois plus; mais, je le répète, le temps dépend de la dimension des lames et de la tension de la pile. Quand la lame cesse de se colorer, on est assuré alors que la dissolution ne renferme plus de manganèse, ou du moins en renferme une quantité inappréciable, puisqu'un millième de gramme et encore moins dissous dans un gramme d'eau, est rendu sensible par ce procédé.

A mesure que la décomposition s'effectue, la liqueur devient de plus en plus acide ; c'est pour ce motif qu'il se dépose peu d'oxide de fer sur la lame négative, parce qu'il est redissous aussitôt en partie. Quand l'opération est terminée, on lave cette lame avec de l'acide, pour dissoudre la petite quantité d'oxide de fer qui s'y trouve, et recueillir le peroxide de manganèse qui a pu s'y attacher.

Quels que soient les métaux combinés avec le manganèse, on parvient à en séparer aisément ce dernier. Je citerai, entre autres, le manganèse et le zinc, dont la séparation est difficile par les voies ordinaires de la chimie.

La liqueur se colore souvent en rose vers la fin de l'opération, et redevient incolore quelque temps après, lorsque l'action de la pile a cessé ; cela tient à ce que celle-ci, exerçant une action réductive sur le tritoxide, tend à reformer une petite quantité de sel, au *minimum* d'oxidation ; mais, en continuant l'expérience, on finit par décomposer ce dernier, au point qu'il n'en reste plus dans la dissolution. Je me suis servi, pour ces expériences, d'une pile à auge, de trente paires de disques, de 8 centimètres de hauteur sur 6 de largeur, et chargée avec une dissolution légère de sel marin, pour qu'elle puisse fonctionner long-temps. Des piles plus énergiques, en décomposant l'acide acétique, produiraient peut-être des effets qui contrarieraient ceux dont on a besoin, pour former le peroxide de manganèse. La séparation du plomb des autres métaux exige quelque modification au procédé que j'ai indiqué précédemment, lequel consiste à remplir une capsule de la dissolution

des acétates, et à plonger dedans deux lames de platine, en communication chacune avec les pôles d'une pile ordinaire : quand il s'agit du plomb, cette disposition ne peut être adoptée, attendu que l'oxide se réduisant facilement, le métal se porte aussitôt sur la lame négative de platine, ainsi que les autres bases qui se trouvent dans la dissolution. Avec les piles à petite tension et l'appareil fig. 1re, on n'éprouve pas le même inconvénient; le plomb se comporte alors comme le manganèse, c'est-à-dire qu'il se suroxide et se dépose sur la lame positive de platine. Souvent la pellicule de peroxide est noire et cristalline; en la broyant, la couleur puce reparaît. Mais comme les piles à petite tension n'agissent que lentement, si l'on veut se servir d'une pile ordinaire, il faut disposer les choses de manière à ce que l'oxide de plomb ne puisse être transporté au pôle négatif, où la réduction du métal s'opérerait; on y parvient en se servant du même appareil, que l'on fait fonctionner avec une pile voltaïque ordinaire. Par ce moyen, on rend sensibles non-seulement les plus petites parties du plomb qui se trouvent dans la dissolution, mais encore on les en retire toutes, sans que les réactifs chimiques les plus sensibles, l'hydro-sulfate d'ammoniaque, par exemple, puissent en faire reconnaître des traces, quand l'opération est terminée. Quant aux moyens de distinguer ce peroxide de celui de manganèse, la chimie en donne, et il est inutile par conséquent d'en parler.

L'acétate d'argent, préparé avec l'argent de coupelle, donne assez promptement la réduction du plomb, ainsi que le nitrate du même métal. On peut donc employer avec succès ce procédé pour retirer le plomb de toutes

les dissolutions où il entre. L'avantage qu'on y trouve, ainsi que pour le manganèse, est d'éviter des manipulations qui occasionent souvent des pertes plus ou moins sensibles dans les produits de l'analyse.

L'exposé que je viens de présenter montre le parti que l'on pourrait tirer de l'action de la pile voltaïque pour l'analyse chimique; si l'on connaissait mieux les propriétés électro-chimiques de tous les corps simples, il est probable que l'on parviendrait à les isoler les uns des autres, comme le plomb et le manganèse. De nouveaux résultats mettront peut-être à même de donner plus d'extension à ces recherches, dont les applications seront utiles à la chimie.

Paris, 3 mai 1830.

Expériences *sur les lois de l'écoulement de l'eau par les orifices rectangulaires verticaux à grandes dimensions.*

Par MM. Poncelet et Lesbros, capitaines du Génie.

Ces expériences, entreprises par ordre du Ministère de la Guerre, ont été exécutées, dans les années 1827, 1828 et 1829, à l'École d'application de Metz, sous les auspices du commandant en chef de cette école, M. le maréchal de camp du Génie, Sabatier. Elles forment l'objet d'un travail fort étendu, dont l'examen a été renvoyé à une commission de l'Académie royale des Sciences. Dans la Notice que M. Poncelet a lue, en son nom et en

celui de son collaborateur, à la séance du 16 novembre dernier, il a fait ressortir tout ce dont la science pourra être redevable aux encouragemens accordés, par le Gouvernement et par le chef de l'École, à des recherches dont l'utilité ne sera pas bornée au seul service de la guerre. Il a ensuite expliqué la nature des relations qui ont subsisté et subsistent encore entre lui et M. Lesbros: l'état de santé dans lequel il s'est trouvé, les années précédentes, ne lui ayant pas permis de prendre une part active à l'exécution des expériences, M. Lesbros s'en est chargé exclusivement, ainsi que de la tenue du registre-journal, contenant tous les élémens du travail; M. Poncelet ne s'est réservé que la direction générale des opérations, la discussion des résultats et la rédaction des Mémoires. Plusieurs appareils ingénieux et les calculs pénibles, nécessités par les tables annexées à ces Mémoires, sont également dus à son collaborateur, officier plein de zèle, et dont la coopération lui avait déjà été très-utile lors de ses expériences de 1824, sur la roue hydraulique verticale à aubes courbes, mue par-dessous. Nous ne suivrons pas M. Poncelet dans l'énumération qu'il fait des autres personnes qui, directement ou indirectement, ont contribué au succès des opérations diverses, et nous passerons de suite à la partie de sa Notice où il donne l'exposé sommaire de l'objet et du résultat des nouvelles expériences, qu'on doit considérer comme la continuation et, en quelque sorte, comme le complément de celles autrefois entreprises à l'École du Génie de Mézières, par l'abbé Bossut, l'un des professeurs de cette célèbre école.

Objet et motifs des nouvelles expériences.

On n'a point jusqu'ici manqué d'expériences bien faites sur les divers phénomènes que présentent les masses fluides en mouvement au travers des orifices ou dans les conduites; depuis Torricelli, cette matière n'a cessé d'occuper les géomètres et les physiciens les plus distingués de l'Europe; mais, parmi ces nombreuses expériences, il en faut distinguer de deux espèces : les unes ont eu pour but de vérifier ou d'éclaircir quelques points de doctrine encore obscurs; les autres ont eu spécialement pour objet l'établissement de règles sûres pour la solution des questions usuelles de l'hydrodynamique, et l'on a tâché de s'y rapprocher le plus possible des circonstances ordinaires de la pratique. Ce sont principalement ces dernières expériences que nous avons eues en vue; c'est à elles que se rapportent les travaux de Couplet, de Mariotte, de Bossut, de Smeaton, de Michelotti, de Dubuat, de Fünck, de Brunning, de Bidone, d'Eytelwein et de tant d'autres hommes célèbres qu'il serait trop long de citer; c'est à ces expériences enfin qu'on doit une foule de connaissances utiles, et des formules appropriées aux divers besoins de l'industrie et des services publics.

Grâce à ces expériences multipliées, le mouvement uniforme de l'eau dans les canaux et les tuyaux de conduite réguliers, d'une grande longueur, a pu être soumis au calcul, dans ces derniers temps, de la manière la plus heureuse et la plus satisfaisante, par MM. Girard, de Prony, Navier et Eytelwein; les formules ainsi obtenues ne semblent plus rien laisser à désirer du côté de

l'exactitude dans les applications ; mais on est loin d'être aussi avancé pour ce qui concerne les conduites d'une petite longueur, et dans lesquelles le régime des eaux ne saurait parvenir à l'uniformité rigoureuse ; les expériences manquent presque totalement sur cette matière, du moins quant aux canaux découverts à la partie supérieure, les plus intéressans de tous pour l'établissement des usines hydrauliques.

Non-seulement on ne connaît pas bien les lois du mouvement de l'eau dans ces dernières circonstances, mais encore on ne connaît pas avec exactitude la dépense de fluide qui se fait à la prise ou par l'orifice qui alimente le canal. Bossut affirme, d'après le résultat de quelques expériences qu'il n'a point rapportées, qu'on reçoit, à l'extrémité inférieure d'une conduite découverte, la même quantité d'eau qu'il en sortirait par la vanne d'alimentation, si cette conduite était tout-à-fait enlevée, et cette règle a depuis été admise par Dubuat, sans vérification préalable, pour le cas d'un orifice non recouvert par l'eau du canal : or, le fait a besoin d'être vérifié sur de nouveaux frais, aussi-bien que la règle proposée par Dubuat pour calculer la dépense d'une vanne quand l'eau du canal recouvre l'orifice ou la veine contractée. D'ailleurs que devient cette même règle, quand la veine n'est qu'en partie recouverte par le remou qui se forme dans le canal? Voilà ce que ni Dubuat ni Bossut ne paraissent avoir examiné. Des incertitudes analogues ont lieu pour le cas où la prise d'eau se fait librement ou sans vanne de retenue, principalement pour les coursières ou canaux d'une petite longueur. Ces différentes lacunes nous ont paru d'autant plus

importantes qu'elles se rapportent aux dispositions le plus généralement en usage dans l'établissement des prises d'eau, des écluses d'usines, etc. : l'un des objets principaux de nos expériences a donc été de jeter quelques nouvelles lumières sur cette partie encore obscure de l'hydraulique-pratique.

Mais nos recherches n'ont pas dû se borner à ce seul point; nous avons dû aussi soumettre, sur de nouveaux frais, à l'expérience, le cas simple et si souvent traité de l'écoulement de l'eau au travers des orifices pratiqués en minces parois planes. Quelle que soit, en effet, la multiplicité des expériences entreprises, sur cet objet, par Mariotte, Bossut, Borda, Michelotti, et par MM. Bidone et Hachette, on ne peut se dissimuler que la détermination de ce qu'on nomme improprement *coëfficient de la contraction* de la veine, et qui n'est véritablement que le coëfficient de la dépense calculée par les formules en usage, on ne peut se dissimuler, dis-je, que cette détermination laisse encore beaucoup à désirer, et pour la grandeur des dimensions des appareils, et pour la certitude des résultats, et pour la manifestation des lois que suit ce coëfficient selon les différens cas.

Dans ces expériences, en effet, on n'a point assez varié les données pour arriver à des lois indépendamment de toute vue systématique, et de manière à bannir de la question toute espèce d'empirisme; presque toujours on s'est borné à quelques résultats isolés relatifs à des appareils, ou trop éloignés des circonstances ordinaires de la pratique, ou trop éloignés des hypothèses qui servent de bases aux formules théoriques; souvent aussi

on a négligé de tenir compte et de mentionner des circonstances, des dispositions ou des données accessoires, en apparence insignifiantes, et qui, dans le fond, ont eu la plus grande influence sur les résultats. Ce n'est point ainsi que les physiciens ont procédé dans beaucoup d'autres recherches tout aussi délicates, et les plus belles découvertes ont signalé leurs travaux : hâtons de tous nos vœux l'époque où des observateurs habiles, provoqués par les encouragemens de cette Académie, introduiront, dans une science si éminemment utile au bien-être des nations civilisées, l'esprit de recherche et de critique sévère qui a guidé nos physiciens modernes dans la découverte des plus belles lois de la nature !

En exposant ces idées, nous cédons uniquement au désir sincère de voir l'hydraulique se perfectionner, de nos jours, comme les autres branches des connaissances naturelles, et attirer l'attention sérieuse des savans ; loin de vouloir déprécier les travaux de nos prédécesseurs pour faire prévaloir les nôtres, nous sentons, mieux que personne, tout le mérite et toute la difficulté des recherches entreprises par les hommes recommandables que nous avons déjà cités, et dont quelques-uns, tels que Daniel Bernouilli, Mariotte, Bossut, Michelotti et Dubuat, ont consacré la majeure partie de leur existence à l'étude de l'hydraulique ; nous nous estimerions heureux, enfin, si l'on ne trouvait pas nos travaux trop au-dessous des leurs.

Nous n'avons point mentionné, dans ce qui précède, les expériences, en petit nombre, faites par divers ingénieurs renommés, sur l'écoulement de l'eau dans les pertuis de grandes dimensions, dont la hauteur est

limitée par une vanne mince, et tels qu'il s'en rencontre le plus fréquemment dans la pratique ; car, si, sous un certain rapport, elles sont à l'abri des reproches que nous avons adressés aux expériences concernant des appareils exécutés trop en petit, sous un autre, elles présentent, quant aux résultats, toute l'incertitude attachée aux observations isolées, faites, dans des circonstances distinctes, par des auteurs différens, et sur des appareils qui ne se prêtent point immédiatement aux évaluations rigoureuses. En effet, la grandeur même des dimensions des appareils est presque toujours un obstacle à la rectitude des conséquences, vu la faiblesse de nos facultés physiques ou morales, et la nécessité de faire intervenir, dans les observations, le concours de plusieurs intelligences. Aussi pensons-nous qu'on atteindra plus avantageusement le but de toute recherche expérimentale relative aux questions usuelles de l'hydrodynamique, en opérant sur des orifices et des réservoirs de moyennes dimensions, dont les proportions et la disposition se rapprochent convenablement de celles de la pratique, et observant ensuite, à l'aide d'expériences spéciales, la loi des variations que subissent les résultats quand on passe du petit au grand.

Telles sont aussi les vues qui nous ont guidés dans l'établissement de notre appareil, et qui nous ont fait adopter l'orifice vertical de 20 centimètres de base sur différentes hauteurs, comme point de départ de nos recherches sur l'écoulement des fluides. Quant à l'objet spécial de ces recherches, la discussion qui précède le fait assez connaître ; mais on peut le résumer en ce peu de mots : Etudier principalement pour les besoins de la

pratique et à l'aide de l'expérience, les lois du mouvement de l'eau au travers des orifices rectangulaires verticaux, limités vers la partie supérieure par une vanne mobile ; 1° dans l'hypothèse des minces parois, où l'eau s'échappant librement dans l'air, l'orifice se trouve entièrement isolé des autres faces planes, verticales et horizontales du réservoir ; 2° dans l'hypothèse où l'orifice avoisine plus ou moins ces faces d'ailleurs disposées perpendiculairement ou obliquement par rapport à celle qui contient l'orifice ; 3° dans l'hypothèse des parois épaisses où l'eau serait immédiatement reçue dans un coursier ou canal d'une petite longueur découvert à la partie supérieure, et qui formerait ou non le prolongement exact des bords de l'orifice, en variant du reste les expériences suivant les autres dispositions indiquées dans le premier article ; 4° enfin, étudier, mais subsidiairement, les lois physiques ou mathématiques de chaque phénomène, et les causes qui produisent les écarts entre l'expérience et les formules en usage pour calculer la vitesse moyenne et la dépense ; c'est-à-dire, sans perdre de vue, en aucun instant, le but spécial véritablement utile de nos recherches.

Les expériences que nous avons entreprises, depuis 1827, n'embrassent qu'une partie de ces questions, et cependant leur nombre s'élève au-delà de cinq cents, abstraction faite même de toutes les expériences et observations préliminaires ou préparatoires ; leurs résultats constituent la matière de 25 tableaux étendus relatifs à des dimensions d'orifices ou à des dispositions accessoires distinctes ; c'est-à-dire que l'ensemble de ces résultats égale presque la totalité des expériences jus-

qu'ici tentées par les divers physiciens dans la vue de découvrir les lois de la dépense des orifices en parois minces ou épaisses : cette circonstance, jointe à ce qu'il nous reste encore pour les années suivantes un grand nombre de cas et de questions essentielles à traiter afin de remplir le cadre ci-dessus tracé, nous oblige à subdiviser la matière de nos recherches en plusieurs parties formant le sujet d'autant de Mémoires séparés, que nous aurons l'honneur de présenter successivement à l'Académie royale des Sciences, dans l'ordre même des opérations entreprises d'année en année.

Analyse du premier Mémoire.

Nous débutons ici par un premier Mémoire renfermant les résultats d'expériences *relatives à l'écoulement de l'eau au travers des orifices rectangulaires verticaux de 20e de base en minces parois et complètement isolés, dans tous les sens, des faces latérales et du fond du réservoir.* Dans ce Mémoire, auquel sont jointes 13 feuilles de dessins grand aigle, un modèle de veine fluide, et de XI tableaux d'expériences, nous faisons connaître tout ce qui concerne en général l'établissement et le dispositif des appareils; nous entrons dans tous les détails et tous les développemens critiques nécessaires pour bien faire apprécier le degré de soin apporté dans les opérations diverses, ainsi que le degré d'exactitude obtenu dans les résultats, et nous terminons par présenter ceux de ces résultats qui appartiennent aux expériences faites vers la fin de l'année 1827, et au commencement de l'été de 1828, sur les orifices en minces parois dont il s'agit. Ces différentes matières constituent

l'objet d'autant de chapitres distincts, qui, à leur tour, sont divisés et subdivisés chacun en plusieurs paragraphes et articles.

Le premier et le deuxième chapitres comprennent tout ce qui est relatif aux dispositifs de détail et d'ensemble, ainsi qu'au mode d'opérer le jaugeage, de relever les charges du fluide dans le réservoir, etc.; ils doivent être considérés comme une introduction générale, et comme une préparation indispensable à toutes les expériences que nous nous proposons d'entreprendre par la suite, ainsi qu'aux divers Mémoires qui en rendront compte, et dans lesquels nous n'aurons plus, en quelque sorte, qu'à exposer succinctement des résultats et des changemens de dispositifs tout-à-fait spéciaux. Il fallait bien, dans un premier travail, entrer dans les développemens nécessaires pour faire apprécier l'étendue et l'exactitude de nos moyens d'opérer, et pour inspirer aux personnes qui nous liront et nous jugeront, toute la confiance que nous avons nous-mêmes dans les conséquences de nos recherches expérimentales.

Sans prétendre ici entrer dans des détails circonstanciés sur ce qui constitue la matière des deux premiers chapitres dont il s'agit, il est pourtant nécessaire de remarquer que l'appareil qui a servi à l'exécution de nos premières expériences, et qui se trouve rapporté, ainsi que les autres dispositifs de détails, sur les feuilles Ire, IIe et IIIe jointes à ce Mémoire, il est nécessaire, dis-je, de remarquer que cet appareil se compose 1° d'un vaste bassin approvisionnel compris dans l'enceinte même des fortifications de la ville de Metz, et dont la superficie, prise à la hauteur du niveau ordinaire des

eaux dans la Moselle supérieure, ne s'élève pas à moins de 25,000 mètres carrés; 2° d'un second réservoir plus petit, spécialement destiné aux expériences, et dont la superficie est encore d'environ 1600 mètres carrés, sur une profondeur d'eau qui peut s'élever depuis 0^{m} jusqu'à près de $3^{m},70$ au moyen de digues, de vannes, de canaux d'entrée et de fuite disposés de manière à pouvoir se rendre absolument maître du niveau des eaux pendant la durée entière de chaque expérience distincte; 3° d'un bassin revêtu, de $3^{m},68$ de longueur sur 3^{m} de largeur, en communication directe avec le précédent, et qui est destiné à recevoir les orifices mis en expérience; 4° enfin, d'un bassin de jauge capable de contenir un volume d'environ 24,000 litres, et de pouvoir opérer, au besoin, sur des dépenses de fluide comparables à celles qui se font par les plus grands pertuis des usines et des écluses de navigation : et, quant aux moyens de précision mis en usage, nous devons dire que le temps a été constamment observé, depuis la reprise des opérations en 1828, avec une excellente montre à plume de Bréguet, donnant les dixièmes de seconde, et que les ouvertures d'orifices, les charges de fluide dans le réservoir, ainsi que les hauteurs du niveau dans la jauge, relatives à chaque dépense de fluide, ont toujours été estimées jusque dans le 10e de millimètre, de manière à obtenir, lors même des circonstances les plus défavorables, un degré d'approximation qui allât au moins au 200me du résultat total.

On conçoit, du reste, de combien de précautions et de soins il nous a fallu user pour arriver, avec notre appareil, à un tel degré d'exactitude, et combien il a fallu,

de la part de l'observateur et de ses aides, de zèle et de persévérance pour se mettre à l'abri de toutes les causes d'anomalies inhérentes à des expériences où l'on opère en grand et à l'air libre. Il nous suffira ici de dire que la seule opération de l'étalonnage du grand bassin de jauge, destiné à recueillir les dépenses, a consumé plus de deux mois entiers d'un travail assidu, aussi fastidieux que pénible, et dont l'ennui ne pouvait être compensé que par un ardent désir d'obtenir, dans l'ensemble des résultats, une continuité, une concordance jusqu'ici peu commune en ce genre de recherches, et sans lesquelles on ne peut désormais espérer de faire faire quelques progrès vraiment utiles à la science de l'hydraulique.

Passant de suite au chapitre III du Mémoire, qui comprend les résultats de nos expériences, nous ferons observer que ces résultats sont de deux espèces : les uns qui concernent la dépense des orifices sous différentes charges de fluide et pour différentes hauteurs de vanne, les autres qui concernent la forme et la dimension de la veine fluide jaillissant au dehors du réservoir, ainsi que les mesures de la dépression éprouvée par la surface supérieure de l'eau dans l'intérieur de ce réservoir.

Les premiers de ces résultats forment l'objet de XI tableaux particuliers annexés à ce Mémoire; ils embrassent, dans leur ensemble, 241 expériences relatives soit aux orifices rectangulaires verticaux fermés par une vanne mobile, soit aux orifices découverts par la partie supérieure ou en déversoir. Les seconds de ces résultats sont particulièrement relatifs aux 10 dernières feuilles de dessin, et au modèle en relief que nous avons l'honneur de mettre sous les yeux de l'Académie, et qui a

été exécuté avec le plus grand soin dans les ateliers de précision à l'École d'application de Metz. Les feuilles comprennent 9 profils transversaux cotés dans toutes leurs parties, 3 élévations ou projections dans lesquelles on a représenté, à l'aide de tranches horizontales et verticales équidistantes, la forme de la veine fluide, donnée en grandeur naturelle par le modèle et jaillissant au dehors de l'orifice carré vertical de 20 centimètres de côté, sous une charge moyenne de $1^{m},68$, prise au-dessus de sa base inférieure ; 13 coupes transversales ou longitudinales des fluides jaillissant de l'orifice en déversoir de 20 c. de largeur, sous des charges totales de 180, 131, 72 et 39 millimètres de hauteur au-dessus de la base.

On observera que ces différentes figures, sauf celles qui représentent la veine coupée par tranches parallèles à l'axe de l'orifice, ont été construites, comme le modèle, sur une échelle de grandeur naturelle et avec un degré de précision qui n'avait pu jusqu'ici être apporté aux opérations de ce genre, attendu la nature des moyens employés, et la petitesse des dimensions des veines mises en expérience (1). Pour le modèle, entre autres, qui a

---

(1) Depuis la rédaction de notre Mémoire, nous avons eu connaissance des recherches de M. Brunacci sur la forme des veines fluides jaillissant par un orifice carré vertical de 296 mill. de côté, et où ce physicien distingué a employé des moyens de précision analogues à ceux dont nous avons nous-mêmes fait usage ; mais les figures qu'on trouve dans le Journal italien de Brugnatelli, intitulé : *Giornale di Fisica*, *etc.* (tome I, page 385, 1808), sont dessinées sur une fort

été construit, sur une étendue de 50 c. de longueur, à l'aide de 10 sections transversales de la veine fluide, nous croyons pouvoir garantir l'exactitude jusque dans les millimètres pour les parties saillantes des nappes, et jusqu'à $\frac{1}{2}$ millimètre pour les parties rentrantes et celles qui avoisinent l'orifice à moins de 35 centimètres. A l'aide de ce modèle, on pourra d'ailleurs étudier avec la plus grande facilité toutes les circonstances du phénomène intéressant connu sous le nom d'*inversion* ou de *renversement de la veine*. On s'en fera, pour le cas particulier qui nous occupe, une idée suffisamment exacte, en jetant les yeux sur la planche ci-jointe, dans laquelle la fig. 2 représente l'orifice, les fig. 3, 4, 5, 6 et 7 les sections transversales de la veine prises aux distances respectives de 6^{c},4, de 11, de 20, de 30, de 40 et de 50 centimètres du plan vertical de l'orifice auquel ces sections sont toutes parallèles ; enfin la figure 9 représente la projection verticale et latérale de la veine sur un plan parallèle à son axe. Ces différentes figures ont été construites sur une échelle commune du 5e de la grandeur naturelle, et sont conformes aux dessins déposés aux archives de l'Académie des Sciences : la lettre *H* désigne sur tous les

---

petite échelle, et présentent quelques légères différences avec celles qui résultent de nos propres mesures ; enfin M. Brunacci n'a déterminé ni la dépense du fluide, ni les aires des différentes sections de la veine, ni la position et la grandeur de la plus forte contraction, ce qui est d'autant plus regrettable qu'on arrive ici à des résultats qui paraissent en contradiction avec ceux qui ont été obtenus pour les veines des orifices circulaires.

profils et sur les élévations la partie supérieure de la veine.

Les résultats des opérations géométriques dont je viens de rendre compte, nous ont permis, de plus, de déterminer les aires des différentes sections transversales de la veine sortant de l'orifice carré ci-dessus; ce qui a donné lieu à la formation d'une nouvelle table comprise dans le texte du Mémoire, et où se trouvent calculées les différentes contractions éprouvées par cette veine aux divers points de sa longueur. La table dont il s'agit nous a naturellement conduits à déterminer la valeur et la position de la section de plus grande contraction, question intéressante et qui a fait l'objet des recherches d'un grand nombre d'habiles phisiciens et géomètres à compter de l'illustre Newton, mais qui n'avait, je le redis encore, jamais été aussi rigoureusement traitée.

Ces mêmes opérations géométriques nous ont encore permis de déterminer, pour chaque cas, la dépression *maxima* éprouvée par la surface supérieure du fluide dans le réservoir, immédiatement en amont des orifices fermés par une vanne, ainsi que la dépression moyenne éprouvée par cette surface dans le plan même des orifices découverts ou en déversoir. Ces dépressions, qui forment l'objet de deux tables distinctes, comprises également dans le texte de notre Mémoire, nous étaient nécessaires pour la formation des XI tableaux de dépense mentionnés ci-dessus, et notamment pour établir le calcul et la comparaison des dépenses effectives et des dépenses données par les formules en usage, soit qu'on mesure les charges du fluide immédiatement contre la paroi de l'orifice, ainsi que cela se fait souvent en pratique, soit qu'on les mesure à une distance, en amont, telle que le

mouvement y soit, pour ainsi dire, insensible et le fluide en repos : distinction nécessaire à établir dans l'application des formules, puisqu'on est conduit à des résultats très-différens pour les petites charges de fluide, selon qu'on adopte l'une ou l'autre de ces deux manières de relever le niveau.

Voici maintenant quelques-unes des conséquences qui ressortent, et pour ainsi dire sans discussion, soit des résultats consignés dans nos divers tableaux et dans les 10 dernières feuilles de dessin, soit des observations particulières que nous avons eu occasion de faire sur les lieux, et qui ont été suggérées par l'examen attentif de chaque phénomène. Mais, avant d'entrer dans ces détails, remarquons que toute vue systématique, toute recherche purement théorique seraient ici plus nuisibles qu'utiles aux progrès de la science ; et que, pour faire aucune tentative de ce genre, il convient d'attendre que les faits aient d'eux-mêmes parlé, et que leur ensemble, plus complet, rende manifeste les véritables lois des phénomènes.

Jetons d'abord un coup d'œil sur les tableaux concernant la dépense des orifices rectangulaires verticaux, en minces parois, et qui, étant très-petits par rapport aux dimensions propres du réservoir, sont limités par une vanne mince dans la partie supérieure : nous apercevrons de suite, en consultant les colonnes relatives aux coëfficiens de la formule connue qui donne la dépense du fluide en fonction des charges sur la base et sur le sommet de l'orifice, censées prises à une certaine distance en amont dans le réservoir ; nous apercevrons, dis-je, 1° que, pour l'orifice carré de 20c. de côté, le

coëfficient, qui est environ 0,600 lors des fortes charges, augmente insensiblement à mesure que la charge diminue, jusqu'à acquérir une valeur de 0,605 pour une charge égale à 4 ou 5 fois l'ouverture de l'orifice, puis diminue de nouveau passé ce terme, et diminue même très-rapidement aux environs des très-petites charges sur le sommet, pour lesquelles il se trouve réduit à 0,593; 2° que, pour les orifices de 10 et de 5 centimètres d'ouverture, la même loi s'observe encore, si ce n'est que le coëfficient relatif aux charges *maxima*, moyenne et *minima* ci-dessus du fluide, est respectivement 0,611, 0,618 et 0,611 pour l'orifice de 10 centimètres de hauteur, et 0,618, 0,631, 0,623 pour l'orifice de 5c.; 3° enfin que, pour les orifices de 3, de 2 et de 1 centimètres, la loi change brusquement de nature, de telle sorte que les coëfficiens de contraction vont continuellement en augmentant à partir des plus fortes charges, et augmentent d'une manière d'autant plus rapide que l'ouverture de l'orifice est moindre. En outre, on observe, dans ce même cas, que les valeurs absolues du coëfficient sont aussi, à charges égales, d'autant plus fortes que l'orifice a moins de hauteur : ainsi, par exemple, pour l'orifice de 1c. d'ouverture, le coëfficient, qui est environ 0,620 pour la plus forte charge, augmente continuellement jusqu'à devenir 0,698 pour la plus petite; tandis que, pour l'orifice de 2c., le coëfficient ne varie qu'entre 0,622 et 0,668, et entre 0,623 et 0,640 seulement pour celui de 3c..

Ces résultats paraissent, à la première vue, être en désaccord avec ceux qui ont été obtenus par M. Bidone et par d'autres observateurs habiles qui ont fait des expé-

riences sur les orifices verticaux rectangulaires ou carrés ; mais, en ayant soin de tenir compte de la différence des dimensions et des dispositifs des appareils, en ne consultant, pour la grandeur des orifices, que leur ouverture ou hauteur verticale absolue, et, pour la grandeur des charges, que leur rapport avec cette même ouverture, on trouve que presque tous les résultats dont il s'agit, viennent se fondre, pour ainsi dire, parfaitement dans ceux que nous avons nous-mêmes obtenus.

Maintenant, si l'on trace, comme nous l'avons fait, des courbes ayant pour abscisses les charges absolues sur le centre de chaque orifice, et pour ordonnées les coëfficiens qui leur correspondent respectivement dans nos tables, on obtient des lignes parfaitement continues, et l'on arrive à des conséquences analogues à celles que nous venons d'énoncer, c'est-à-dire que les courbes relatives aux orifices de 20, de 10 et de 5c. d'ouverture, présentent constamment leur concavité à l'axe des abscisses, et ont une ordonnée *maxima ;* tandis que, pour celles des orifices de 3, de 2 et de 1c, le point du *maximum* ou le sommet, est remplacé par un point d'inflexion qui semble constituer, de ces dernières courbes, une classe entièrement distincte et assujettie à une loi plus compliquée ; mais nous ne pouvons ici entrer dans cette discussion, et il nous suffit d'avoir signalé l'espèce de changement brusque qui s'opère vers l'orifice de 4c. d'ouverture dans la loi des coëfficiens de dépenses et pour des circonstances en apparence entièrement identiques.

Nous avons peu de chose à dire sur la dépense des orifices découverts ou en *déversoir*, attendu que ce cas est celui de tous qui a été le mieux étudié par les phy-

siciens, et qu'il offre aussi moins de combinaisons possibles dans les données essentielles. Nous nous contenterons de remarquer, 1° que le coëfficient que nous avons obtenu pour la formule ordinaire $lh\sqrt{2gh}$ employée par Dubuat dans ses principes hydrauliques, et qui paraît due à Daniel Bernoulli, que ce coëfficient, disons-nous, va sans cesse en augmentant à partir de la charge totale de $21^{c.}$ sur la base de l'orifice pour laquelle il est 0,389, jusqu'à la charge de $2^{c.}$, pour laquelle il devient 0,415, sans que l'écoulement ait cessé d'avoir lieu comme en minces parois; ce qui s'accorde avec les meilleurs des résultats antérieurement connus, et ce qui prouve qu'on peut, sans inconvénient, adopter avec M. Bidone (1), le coëfficient moyen 0,405, ou, selon nos propres expériences, 0,400, pour calculer la dépense des déversoirs en minces parois, complètement isolés des faces latérales et du fond de réservoir, de façon que l'eau y soit sans aucun mouvement sensible à une certaine distance en amont ou sur les côtés de l'orifice; 2° que les lois ici obtenues pour les dépenses s'accordent parfaitement bien avec celles qui concernent les orifices limités, vers la partie supérieure, par une vanne mince, en ce sens que si l'on considère, pour ces derniers orifices, l'instant où le fluide est sur le point d'abandonner leur sommet, on arrive à des résultats qui peuvent se classer indistinctement soit parmi ceux qui appartiennent en propre à ces orifices, soit parmi ceux qui se rapportent

---

(1) *Mémoires de l'Académie de Turin*, t. XXII, p. 281 et suivantes.

spécialement au cas des déversoirs où la surface supérieure devient tout-à-fait libre; de sorte que la loi de continuité subsiste, et qu'on arrive à des coëfficiens presque identiques en adoptant, dans les deux cas, la même formule pour calculer la dépense.

Nous ne sommes parvenus à cette dernière conséquence qu'en étudiant avec beaucoup de soin le point de partage entre les orifices limités par le haut ou entièrement découverts, et en relevant, avec exactitude, les dépressions qui se forment à la surface supérieure du fluide, immédiatement en amont ou dans le plan même de ces orifices; or, cette recherche nous a conduits, pour le cas des déversoirs, à une loi très-simple et très-exacte entre les charges moyennes du fluide dans le plan dont il s'agit, et les charges totales mesurées fort en avant dans l'intérieur du réservoir (1), formule qui présente ce caractère remarquable qu'elle satisfait pleinement aux deux limites du phénomène, c'est-à-dire, au cas où la charge totale serait infinie, et à celui où cette même charge ne suffit plus pour produire l'écoulement, et pour vaincre les forces d'adhésion qui retiennent le fluide contre la paroi inférieure de l'orifice. La même loi, étendue d'une manière convenable, comprend d'ailleurs les résultats analogues des opérations géométriques faites, en 1824, par M. Bidone (*voyez* les *Mémoires de Turin*, déjà cités), sur les orifices en

---

(1) Nommons h' et h ces charges respectives, supposées exprimées en millimètres, on a, pour le cas de notre appareil, la relation constante : $(h-h')^2 - 1,8\,(h-h') = 1,319\,h'$.

déversoirs ; ce qui est une preuve de plus de son exactitude et de sa généralité.

Nous n'ajouterons plus qu'un mot relativement aux dimensions de la veine fluide jaillissant par l'orifice carré de 20$^{c.}$ de côté, et dont le modèle a été exposé aux regards de l'Académie des Sciences : la table, dont nous avons parlé précédemment, indique que la plus forte contraction de cette veine s'opère à une distance d'environ 30$^{c.}$ du plan de l'orifice, c'est-à-dire, à une distance qui est égale à une fois et demie sa largeur, conformément à ce qu'on savait déjà; elle donne de plus, pour l'aire de la section en cet endroit, 225,06 centimètres carrés, dont le rapport à l'aire de l'orifice est, à très-peu près, $\frac{225}{400}$ ou $(\frac{3}{4})^2$, c'est-à-dire que le côté de la section de plus forte contraction, considérée comme un véritable carré, serait exactement les trois quarts de celui de l'orifice. Le rapport $(\frac{3}{4})^2$ ou 0,5625, étant de beaucoup inférieur à la valeur du coëfficient 0,605 relatif à la contraction de la dépense donnée par la formule, présente, comme on voit, une contradiction véritable avec le résultat déjà obtenu par d'autres observateurs, notamment pour les orifices circulaires, et il semble prouver qu'il n'y a point de comparaison certaine à établir entre les vitesses moyennes théoriques ou calculées par les formules en usage, et les vitesses moyennes effectives conclues de la dépense, et considérées dans la section de plus forte contraction.

Nous terminerons ici cette analyse rapide, où nous avons négligé de mentionner beaucoup de choses importantes, sur lesquelles il eût été trop long d'insister. Nous avons voulu principalement appeler l'attention de

l'Académie royale des Sciences sur les résultats les plus positifs et les plus matériels, en quelque sorte, de nos premières recherches concernant les lois de l'écoulement des fluides.

Mémoire *sur les Arséniures d'hydrogène.*

Par Mr E. Soubeiran.

Les arséniures d'hydrogène seront l'objet principal du Mémoire que je vais soumettre à l'Académie; mais les recherches que j'ai entreprises m'ont conduit à d'autres observations qui ne se rattachent pas aussi directement au sujet que je traite; elles ne seront cependant pas sans quelque intérêt pour éclairer l'histoire de l'arsenic.

Les chimistes reconnaissent deux espèces d'arséniures d'hydrogène, l'un solide et l'autre gazeux; le premier a été à peine examiné; son état solide et une expérience de MM. Gay-Lussac et Thenard sur la décomposition de l'arséniure de potassium par l'eau, ont fait supposer qu'il était très-chargé d'arsenic; le second arséniure d'hydrogène, plus connu sous le nom d'*hydrogène arséniqué*, a été entrevu par Shéele. Proust et Trommsdorf s'en sont également occupés, mais Stromeyer surtout s'est appliqué à son étude. M. Dumas a publié assez récemment une analyse de ce gaz.

Des méthodes très-diverses ont été employées pour préparer le gaz hydrogène arséniqué. Le procédé géné-

ralement suivi dans les laboratoires consiste à décomposer l'acide hydrochlorique par un alliage de trois parties d'étain et une partie d'arsenic : Stromeyer employait jusqu'à quinze parties d'étain ; Trommsdorf faisait agir l'acide sulfurique sur un mélange mécanique de zinc en grenailles et d'arsenic.

Gehlen a cherché à obtenir le gaz hydrogène arséniqué par l'action des oxides alcalins hydratés sur l'arsenic métallique, et enfin M. Sérullas a proposé un moyen peu connu, quoique préférable aux précédens, et qui consiste à décomposer par l'eau un alliage triple d'antimoine, d'arsenic et de potassium, préparé en chauffant ensemble de la crême de tartre, de l'antimoine et de l'acide arsénieux. Ce procédé donne du gaz plus pur que tous les autres; cependant je l'ai trouvé encore mélangé d'hydrogène non combiné.

Mes premières tentatives ont eu pour objet de rechercher une méthode de préparation qui donnât de l'hydrogène arséniqué exempt de mélange. J'ai dû m'assurer ensuite de la nature chimique des gaz arséniés préparés par des procédés différens; je ne devais pas perdre de vue, dans ces recherches, que deux seuls arséniures laissent singulièrement incomplète la série chimique que l'on peut s'attendre à rencontrer dans les combinaisons de l'arsenic avec l'hydrogène.

Du Gaz hydrogène arséniqué retiré des alliages métalliques.

L'alliage ordinaire d'étain et d'arsenic donne un mélange d'hydrogène pur et d'hydrogène arséniqué. L'alliage employé par Trommsdorf contient davantage

d'hydrogène, et plus encore le mélange mécanique de zinc et d'arsenic, dont Stromeyer a fait usage. Sans fatiguer l'attention de l'Académie par les détails des expériences que j'ai faites pour arriver à obtenir du gaz hydrogène arséniqué pur, je dirai que l'alliage du zinc avec l'arsenic réussit parfaitement (1). Il est facile à préparer, il coûte peu, et les acides en dégagent en abondance à la température ordinaire du gaz hydrogène arséniqué très-pur. On introduit dans une cornue de grès une partie d'arsenic, et ensuite une partie de zinc en grenailles; on élève peu à peu la température, et vers la fin de l'opération on donne un coup de feu un peu vif pour faire entrer l'alliage en fusion.

On obtient ainsi un culot bien fondu, cassant, d'une couleur grise et à structure grenue : l'acide sulfurique étendu de trois parties d'eau, ou mieux encore l'acide hydrochlorique fort en dégage du gaz hydrogène arséniqué; si on a le soin de laisser perdre les premiers produits pour se débarrasser de l'air de l'appareil, le gaz obtenu est sans mélange, et se dissout complètement dans la dissolution du sulfate de cuivre.

---

(1) Je n'ai pu préparer les arséniures métalliques par la désoxigénation des arséniates. Mes tentatives ont été sans succès. L'arséniate de zinc, chauffé dans un courant d'hydrogène, laisse dégager de l'eau et de l'arsenic. Il reste de l'oxide de zinc qu'une plus forte chaleur aurait réduit. L'arséniate de soude, traité de même, a laissé de l'hydrate de soude. J'ai essayé la réduction par le charbon dans un creuset brasqué : l'arséniate de soude a été changé en carbonate, et l'arséniate de zinc a laissé à peine quelques traces d'arséniure métallique.

De la réaction des oxides alcalins sur l'arsenic, comme moyen de préparer le gaz hydrogène arséniqué.

Gehlen est le premier qui ait cherché à connaître l'action des oxides alcalins sur l'arsenic ; il a vu que la potasse en dissolution n'agit sur ce gaz qu'autant qu'elle est très-concentrée ; alors il se dégage de l'hydrogène pur. La masse, fortement chauffée, a une couleur brune, et elle donne avec l'eau un gaz d'odeur sulfurée et arsénicale.

M. Gay-Lussac a trouvé cette expérience exacte, et il a vu de plus qu'il se fait de l'arséniate de potasse. Il a considéré la masse brune potassique comme un mélange d'arséniate et d'arséniure, et il pense que le gaz qu'elle produit est semblable à celui que fournit l'alliage d'étain et d'arsenic.

J'ai repris l'expérience de Gehlen, et j'ai pu observer des faits encore inaperçus.

Après avoir traité par l'eau la masse potassique et arsénicale, si on filtre la liqueur et qu'on la sature par l'acide acétique, elle précipite en jaune-rougeâtre par le nitrate d'argent. Ce résultat peut s'expliquer en admettant qu'il se soit fait un mélange d'acide arsénique et d'acide arsénieux, ou peut-être un acide hypo-arsénieux.

Je répétai la même expérience, mais avec la précaution de ne pas porter la chaleur au rouge, et j'examinai le produit dès qu'il cessa de se dégager du gaz hydrogène. L'eau le dissolvait en partie avec dégagement d'hydrogène arséniqué ; l'acide hydrosulfurique précipitait la dissolution en jaune après qu'elle avait été acidulée ; le sulfate de cuivre y formait un précipité d'un blanc verdâtre, les acides en séparaient de l'acide arsénieux sans qu'il se manifestât d'arsenic ; on obtenait un précipité d'un jaune serin pur par le nitrate d'argent ; il devenait évident qu'une basse température n'avait développé que de l'acide arsénieux.

En chauffant au rouge une partie de la matière que j'avais conservée, elle précipita en brun-rougeâtre par le nitrate d'argent.

J'ai étudié avec attention les changemens qu'une

modification dans la température apporte à la nature du produit.

Au-dessous du rouge il se fait de l'arsénite et de l'arséniure ; au rouge sombre, l'excès d'arsenic, resté à l'état de simple mélange, est séparé ; mais l'arsénite ne change pas de nature. A la chaleur rouge cerise, la transformation de l'arsénite en arséniate s'opère, et il se volatilise une quantité d'arsenic métallique correspondante.

Ces expériences démontrent que l'hydrate de potasse est décomposé par l'arsenic. L'hydrogène de l'eau se dégage, et il se fait de l'arsénite alcalin en même temps que la potasse et l'arsenic se changent en arséniure métallique et en une nouvelle quantité d'arsénite. A une forte chaleur, ce sel est décomposé en arsenic métallique et en arséniate.

Je dois faire remarquer que rien, dans ces expériences, ne fait soupçonner l'existence d'un acide de l'arsenic correspondant à l'acide hypophosphoreux. Ici l'analogie chimique du phosphore et de l'arsenic semble en défaut. Peut-être la température, nécessaire pour que l'hydrate de potasse soit décomposé, est-elle déjà assez puissante pour détruire l'acide hypoarsénieux.

Les élémens de cet acide doivent se séparer encore plus facilement que ceux de l'acide hypophosphoreux, dont on sait que la décomposition s'opère très-rapidement sous l'influence des alcalis.

La soude agit sur l'arsenic à la manière de la potasse, mais avec une différence d'énergie bien remarquable.

La masse brune foncée, donnée par la soude, contient peu d'arséniure ; aussi, à la place de cette effervescence vive que fournit la potasse, on n'obtient que quelques bulles de gaz ; la majeure partie de celui qui se produit restant en dissolution dans l'eau.

L'hydrate de baryte, traité comme celui de soude, donne des résultats analogues ; sa décomposition est très-imparfaite, et il se dégage également de l'hydrogène pur ; mais une forte chaleur ne donne pas d'arséniate ; le résidu brun fournit peu de gaz, et si on le traite par l'acide acétique, puis que l'on sature presque entièrement par

l'ammoniaque, le nitrate d'argent fournit un précipité jaune-serin.

La chaux hydratée se comporte comme la baryte, et ne fournit comme elle que de l'arsénite; l'hydrate de magnésie a une action tout-à-fait semblable, mais encore moins prononcée.

J'ai étudié l'action de la baryte et de la chaux caustiques sur l'arsenic; dans mes premières expériences, je chauffais les oxides avec le métal, mais j'ai trouvé plus avantageux de faire passer l'arsenic en vapeurs sur les oxides rougis au feu.

Je plaçais les deux corps, à quelque distance l'un de l'autre, dans un tube effilé à l'une de ses extrémités, et communiquant par l'autre avec un appareil qui amenait du gaz hydrogène desséché par une longue colonne de chlorure de calcium; quand l'air avait été expulsé de l'appareil, je portais l'oxide au rouge, et alors seulement je chauffais l'arsenic, dont la vapeur était portée sur l'oxide par le courant du gaz. Sur la fin, je donnais un bon coup de feu pour chasser l'arsenic non combiné. Dans ces expériences, la baryte devient noire, et il se fait de l'arsénite et de l'arséniure de baryum. La décomposition est toujours très-imparfaite, et des parcelles d'oxide obéissent seules à l'action décomposante de l'arsenic. La chaux présente des phénomènes tout-à-fait semblables. Il est bon d'observer que, dans tous ces essais, je prenais des oxides, encore chauds de calcination, et de l'arsenic qui venait d'être sublimé et jouissait de tout son éclat.

Revenant à l'objet spécial de ce Mémoire, et appliquant les résultats qui précèdent à l'extraction du gaz hydrogène arséniqué, on est conduit à conclure que cette méthode de préparation serait peu avantageuse. La potasse seule pourrait être employée avec quelque succès, mais son prix élevé y fera renoncer, d'autant plus qu'elle fournit peu de gaz, et que le traitement de la masse potassique présente bien plus de difficultés que celui de l'arséniure de zinc.

Cependant, comme il était possible que le gaz obtenu par les arséniures alcalins ne fût pas le même que celui

qui est donné par l'alliage de zinc ou d'étain, je me suis occupé de son analyse : je l'ai trouvé constamment mêlé d'un peu d'air, parce que la masse poreuse dont on se sert en retient dans ses vides. Il contient aussi de l'hydrogène ; 100 parties de gaz, obtenues dans une de ces expériences, contenant 34,4 de gaz étranger, formé de 15,84 d'hydrogène, et 18,56 d'air atmosphérique. On peut éviter la formation de l'hydrogène en substituant à l'eau une liqueur fortement acide.

Je dirai tout de suite que le gaz hydrogène arséniqué, fourni par les arséniures alcalins, est tout-à-fait identique avec celui que donnent les alliages d'étain et de zinc.

Du Gaz hydrogène arséniqué.

Stromeyer a fait une étude assez étendue de ce gaz ; mais, ne l'ayant obtenu que mélangé à une très-forte proportion d'hydrogène, il a quelquefois été induit en erreur. J'ai répété ses expériences, et j'en ai tenté de nouvelles. Elles peuvent servir à établir les principaux caractères de ce gaz.

L'hydrogène arséniqué est un gaz incolore. Son odeur est toute particulière ; sa densité, calculée d'après sa composition, est de 4,1828.

La chaleur modérée d'une lampe à esprit-de-vin suffit pour le décomposer. L'arsenic s'attache avec l'éclat métallique aux parois de la cloche, et chaque volume d'hydrogène arséniqué donne un volume et demi d'hydrogène. Pour que la décomposition soit complète, il est nécessaire d'activer la flamme de la lampe par le secours du chalumeau.

L'oxigène, sous l'influence d'une température élevée ou d'une étincelle électrique, décompose l'hydrogène arséniqué avec chaleur et lumière ; la détonation est forte, tout l'hydrogène est brûlé ; mais l'arsenic n'est changé en acide arsénieux qu'autant que l'oxigène est en excès.

Le chlore décompose l'hydrogène arséniqué avec chaleur et lumière, en se combinant à l'hydrogène. Un excès de chlore fait disparaître l'arsenic.

L'iode décompose l'hydrogène arséniqué à la température ordinaire; si on chauffe, même faiblement, la réaction est vive, et les produits sont de l'acide hydriodique et de l'iodure d'arsenic; quand on emploie l'intermède de l'eau, la liqueur est instantanément décolorée par la formation des mêmes produits.

Le soufre décompose l'hydrogène arséniqué; en observant la réaction avec soin, on voit que le soufre se fond, que peu après il se sublime de l'arsenic métallique, et que, si l'on continue à chauffer, il se produit du sulfure d'arsenic; de sorte que le soufre s'empare d'abord de l'hydrogène, et que sa combinaison avec l'arsenic n'est qu'un phénomène secondaire.

Au degré de chaleur auquel le phosphore se volatilise, il se fait du phosphure d'arsenic qui apparaît en gouttelettes transparentes qui se solidifient plus tard. L'éprouvette se remplit d'hydrogène phosphoré, qui n'est pas inflammable spontanément au contact de l'air.

En chauffant l'hydrogène arséniqué avec l'étain, on s'aperçoit que la présence de ce métal ne favorise que fort peu la décomposition du gaz. La séparation de ses élémens paraît à peine être aidée par la présence du métal étranger. L'arsenic se sépare à la même température, du moins autant qu'il est possible de l'apprécier; une partie apparaît sur les parois de la cloche, une autre se combine à l'étain. Les circonstances de cette opération peuvent faire douter que l'étain ait vraiment une action décomposante sur l'hydrogène arséniqué. On pourrait, avec autant de raison, attribuer la formation de l'arséniure d'étain aux vapeurs métalliques qui se sont produites par l'action simple de la chaleur sur le gaz hydrogène arséniqué. Il se fait dans cette expérience, ainsi que M. Dumas l'avait reconnu, un volume et demi d'hydrogène pour chaque volume de gaz arsénical.

Stromeyer croyait l'hydrogène arséniqué insoluble dans l'eau. L'énorme quantité d'hydrogène auquel était mêlé le gaz sur lequel il a opéré, a concouru évidemment à le tromper. L'hydrogène arséniqué est soluble dans l'eau. Celle-ci n'en dissout guère que le cinquième de son volume. Cette petite quantité suffit pour communiquer

au liquide la faculté de précipiter abondamment en noir un grand nombre de dissolutions métalliques.

En chauffant de l'hydrogène arséniqué dans une cloche courbe avec de la baryte pure et bien exempte d'eau, cet oxide se décompose ; il devient noir sans qu'il y ait production de lumière, et de l'hydrogène pur remplit la cloche : quelques portions de gaz arséniqué sont cependant décomposées par le seul effet de la chaleur. Aussi un léger enduit métallique d'arsenic tapisse quelques points de la cloche. La matière brune, en laquelle s'est changée la baryte, est un mélange d'arséniure, d'arsénite et de baryte.

La chaux n'a pas assez de puissance pour décomposer l'hydrogène arséniqué. La chaleur seule agit sur le gaz et sans que l'oxide alcalin paraisse contribuer en rien au résultat. Dans cette expérience, je n'ai pas vu la chaux changer de couleur. Nous avons reconnu qu'elle aurait été décomposée en dirigeant sur elle un courant de vapeur d'arsenic.

La potasse et la soude, à l'état d'hydrate, décomposent l'hydrogène arséniqué avec la plus grande facilité. Il se produit du gaz en grande abondance, parce que l'arsenic est absorbé seul, et qu'il réagit à son tour sur l'eau pour la décomposer et produire de l'arsénite et de l'hydrogène. Une chaleur soutenue et assez vive donne de l'arséniate et de l'arséniure de potassium, mais par une réaction subséquente, indépendante de celle propre au gaz hydrogène arséniqué. Si on se sert des oxides alcalins à l'état de dissolution, ils sont tout-à-fait incapables de décomposer le gaz hydrogène arséniqué.

L'acide sulfurique concentré décompose l'hydrogène arséniqué à la température ordinaire. L'hydrogène est brûlé, et il se dépose des flocons bruns qui se dissolvent à l'aide d'une douce chaleur. L'acide sulfureux, étendu de son poids d'eau, agit difficilement sur le gaz ; et, quand il contient 3 parties d'eau, il ne paraît pas le décomposer ; aussi ce dernier acide peut-il servir avec avantage au traitement de l'arséniure de zinc.

L'acide nitrique décompose instantanément l'hydrogène arséniqué. En faisant arriver le gaz dans une cloche

pleine d'acide nitrique concentré, la partie supérieure de la cloche se remplit de gaz en même temps que ses parois se couvrent d'un enduit brun ; celui-ci se dissout à mesure qu'il a le contact de l'acide, et sans qu'il soit nécessaire d'élever la température. Cette expérience est tout opposée aux observations de Stromeyer sur la même réaction ; mais il faut observer que Stromeyer a pris pour un des élémens du gaz l'hydrogène qui lui était mélangé; ce qui l'a conduit à penser que la décomposition commençait par l'oxigénation de l'arsenic, tandis qu'en effet c'est l'hydrogène qui est brûlé le premier.

L'action décomposante de l'hydrogène arséniqué sur les dissolutions salines est en rapport avec la puissance d'affinité négative des oxides ; il ne fait éprouver aucun changement aux sels alcalins et terreux ; il ne précipite pas les dissolutions de fer. Les oxides très-réductibles sont ramenés à l'état métallique ; les autres résistent mieux à la décomposition ; et, s'ils ont une énergie basique un peu puissante, l'hydrogène arséniqué produit avec peine leur décomposition. C'est ainsi qu'en faisant traverser par un courant de ce gaz des sels de manganèse, de zinc et d'étain, une bonne partie traverse les liqueurs sans être absorbée ; la force électro-négative de l'arsenic étant assez faible pour que la résistance à la décomposition ne puisse être vaincue par elle qu'avec difficulté. J'ai étudié avec soin quelques-unes de ces décompositions, et j'ai pu reconnaître que les oxides d'argent, de platine, de rhodium, de mercure et d'or, sont ramenés à l'état métallique, il se fait de l'eau et de l'acide arsénieux ; la plupart des autres métaux sont séparés également de leur dissolution, mais l'hydrogène seul est oxidé, et l'arsenic se précipite en combinaison avec le métal.

Les précipités formés dans presque toutes les dissolutions salines sont d'un brun noir ; les sels de deutoxide d'étain sont précipités en brun tirant sur le jaune.

Analyse de l'hydrogène arséniqué.

Stromeyer est le premier qui se soit occupé de déterminer la composition de l'hydrogène arséniqué ; mais les

résultats qu'il a obtenus sont fort éloignés de la vérité, parce que ses recherches ont porté sur un gaz extrêmement impur. Plus récemment, M. Dumas a publié une analyse de l'hydrogène arséniqué; il a tenu compte de l'hydrogène libre, et je confirmerai bientôt par l'analyse du gaz pur les résultats auxquels cet habile chimiste est parvenu. Je ne me serais pas même occupé de ces recherches après un chimiste aussi habile, si, à l'époque à laquelle j'ai commencé ce travail, les expériences contradictoires de M. Dumas d'une part, et de M. H. Rose de l'autre, sur les phosphures d'hydrogène, n'avaient jeté du doute sur la composition de l'hydrogène arséniqué. Mes analyses ne seront pas d'ailleurs sans résultats, puisqu'elles démontrent que le gaz hydrogène arséniqué a toujours la même composition, quel que soit le procédé qui ait servi à sa préparation.

J'ai dit que par la chaleur seule, ou sous l'influence de la chaleur et de l'étain, le gaz hydrogène arséniqué augmentait de la moitié de son volume; d'où découle naturellement cette conséquence, qu'il contient un volume et demi d'hydrogène.

Je me suis d'abord servi pour reconnaître la proportion d'arsenic, du moyen qui a réussi à M. Dumas en opérant sur de l'hydrogène arséniqué impur, et je suis arrivé au même résultat que ce chimiste habile. L'expérience fait voir que chaque volume d'hydrogène arséniqué exige un volume et demi d'oxigène pour la combustion; et, comme les produits sont de l'eau et de l'acide arsénieux, il en résulte que l'hydrogène arséniqué est composé de :

$$\left.\begin{array}{l}\text{1 vol. ou at. arsenic....}\\ \text{3 vol. ou at. hydrogène.}\end{array}\right\} = 2 \text{ volumes.}$$

Comme on peut observer que l'eudiomètre se trouve souvent couvert sur quelques points d'un enduit métallique, j'ai confirmé les résultats précédens par deux expériences d'un autre genre, la décomposition du sulfate de cuivre et celle du nitrate d'argent par l'hydrogène arséniqué.

0,6 grammes d'arséniure de cuivre obtenu par la voie humide furent dissous dans l'eau régale; la dissolution étendue d'eau fut sursaturée avec un grand excès d'ammoniaque caustique, et on y ajouta assez de chlorure de calcium pour précipiter tout l'acide arsénique à l'état d'arséniate; la liqueur filtrée et réunie aux eaux de lavage fut décomposée par un excès de carbonate d'ammoniaque, qui précipita la chaux. Un nouveau lavage donna l'oxide de cuivre en dissolution dans l'ammoniaque et les sels ammoniacaux. On évapora à siccité, on reprit par un peu d'ammoniaque caustique; on évapora de nouveau et on chauffa au rouge. Le produit fut de 4,15 et 4,17 grammes d'oxide de cuivre, qui contenaient 3,12 et 3,128 de cuivre métallique. L'arséniure de cuivre produit par la décomposition de l'hydrogène arséniqué est donc formé de :

3 at. cuivre......	55,77 ;
2 at. arsenic.....	44,23.
	100.

La réduction du nitrate d'argent par l'hydrogène arséniqué conduit au même résultat; en précipitant une dissolution de nitrate d'argent par l'hydrogène arséniqué en excès, il se fait de l'eau, de l'argent métallique et de l'acide arsénieux. Si on transforme celui-ci en arsénite d'argent et qu'on décompose ce sel par un nouveau courant d'hydrogène arséniqué, on trouve que le poids de l'argent séparé dans cette seconde précipitation est sensiblement le tiers de celui qui s'est déposé dans la première.

Six atomes d'argent ont servi d'abord à l'oxigénation des élémens du gaz arsénical, et comme il s'est séparé 2 atomes d'argent par la réduction de l'arsénite, d'après la composition de ce sel, il faut conclure que la moitié de l'oxigène de l'oxide d'argent, savoir 3 atomes, ont brûlé 6 atomes d'hydrogène pour faire de l'eau, et que les trois autres atomes ont changé 2 atomes d'arsenic en acide arsénieux.

Ce qui confirme la composition déjà trouvée pour l'hydrogène arséniqué.

Nous pouvons donc affirmer que ce gaz est formé de :

1 atome arsenic...	470,38	96,18 ;
3 at. hydrogène...	18,72	3,82.
		100.

De l'Hydruré d'arsenic.

L'hydrure d'arsenic a été à peine étudié. Davy assurait l'avoir obtenu en plaçant un morceau d'arsenic au pôle négatif d'une pile en activité ; MM. Gay-Lussac et Thenard se sont également occupés de ce corps dans les recherches physico-chimiques qui leur sont communes ; mais, entraînés par la belle série d'expériences qui les occupait alors, et qui a contribué si puissamment à l'avancement de la chimie, ils se contentèrent de reconnaître sa formation sans s'occuper de son analyse.

On trouve, dans les ouvrages des chimistes, que l'hydrure d'arsenic se fait dans des circonstances assez diverses ; quand un morceau d'arsenic adhère à l'extrémité du fil négatif d'une pile voltaïque décomposant l'eau ; quand le gaz hydrogène arséniqué est décomposé par l'air ou l'eau aérée, à la température ordinaire ; quand le chlore agit sur ce gaz ; quand un arséniure métallique décompose l'eau, soit seul, soit sous l'influence des acides. Les expériences que j'ai faites m'ont conduit à modifier singulièrement mon opinion sur la nature du produit solide de chacune de ces réactions.

J'ai fait arriver dans un même flacon du gaz hydrogène arséniqué et du chlore. La décomposition s'est faite avec chaleur et lumière, et les parois du flacon se sont couvertes d'un dépôt brun qui leur donna un aspect miroitant. Ce dépôt, détaché et bien lavé pour le priver d'acide hydrochlorique, avait un aspect métallique, avec une couleur brune. La chaleur d'une lampe à esprit-de-vin le volatilisa en arsenic métallique bien reconnaissable à ses caractères. Il restait à peine quelques traces de cette matière noire que l'on retrouve toutes les fois que l'on sublime de l'arsenic qui a été long-temps exposé à l'action de l'air, et surtout de l'eau.

J'ai chauffé une partie du dépôt avec de l'oxide de cuivre ; j'ai obtenu de l'oxide d'arsenic, mais je n'ai pu observer le moindre indice de formation de vapeur d'eau.

Le dépôt, formé par le chlore dans l'hydrogène arséniqué, était donc de l'arsenic métallique, et non de l'hydrure d'arsenic.

On pouvait croire que le chlore, en décomposant l'hydrogène arséniqué moins vivement et sans qu'il y eût inflammation, pourrait ne lui enlever qu'une partie de son hydrogène. Pour m'en assurer, j'ai répété l'expérience précédente ; mais j'ai fait arriver le chlore en assez faible quantité à la fois, et dilué dans une assez forte proportion de gaz étranger, pour que la réaction s'opérât sans aucune détonation et sans développement de lumière. Avant de se rencontrer avec le gaz hydrogène arséniqué, le chlore traversait un flacon dans lequel arrivait en même temps un courant très-rapide d'acide carbonique. Par ce moyen, l'opération marcha avec lenteur et avec calme, et cependant le dépôt était encore de l'arsenic métallique.

Le dépôt qui se forme dans l'hydrogène arséniqué, laissé en contact avec l'air, n'est pas non plus de l'hydrure d'arsenic. Quand on le chauffe, on obtient de l'arsenic métallique en abondance, et une proportion notable de résidu noir, fixe et indécomposable. Stromeyer regardait ce dépôt comme un mélange d'arsenic métallique et d'oxide d'arsenic ; et c'est l'opinion la plus probable. Je n'ai pu cependant en constater l'exactitude par un essai direct ; il faut un temps si considérable pour se procurer une quantité un peu notable de ce produit, les expériences propres à faire connaître ses élémens sont elles-mêmes si longues que je ne saurais affirmer quelle est sa véritable nature. Je puis dire cependant qu'il ne contient pas d'hydrogène, car il ne donne pas la plus faible quantité d'eau quand on le chauffe avec l'oxide de cuivre.

La matière que laisse l'arséniure de zinc, quand on le traite par l'acide hydrochlorique ou par l'acide sulfurique étendu, et qui refuse de se dissoudre dans les acides, n'est pas non plus de l'hydrure d'arsenic, comme on le suppose communément.

J'ai déterminé comparativement, et en faisant usage de l'appareil si ingénieux et si exact de MM. Gay-Lussac et Liebig, le volume de gaz que donnait un poids déterminé de zinc, et comparativement celui que donnait un poids connu d'alliage. Cette expérience avait été faite pour déterminer la composition de l'hydrure d'arsenic, et j'ai reconnu en effet que les gaz qui se développent dans cette expérience ne contiennent pas l'hydrogène que le zinc de l'alliage aurait dû donner; mais, en examinant le résidu, je me suis aperçu qu'il n'avait aucune des propriétés de l'hydrure d'arsenic. Sa couleur est grise, et il a l'éclat métallique. Quand on le chauffe avec de l'oxide de cuivre, il donne de l'oxide d'arsenic, et il ne se fait pas la moindre trace d'eau. L'acide hydrochlorique et l'acide sulfurique étendus ne l'attaquent pas. L'acide nitrique et l'eau régale le dissolvent, et la liqueur tient en dissolution beaucoup d'arsenic et de zinc.

En chauffant cette matière au rouge, il s'en volatilise abondamment de l'arsenic, et le résidu, qui a conservé sa couleur grise, est alors attaquable par l'acide hydrochlorique, avec tous les phénomènes qui accompagnent la dissolution de l'alliage d'arsenic et de zinc.

Ces expériences semblent démontrer que cette matière est un arséniure avec excès d'arsenic sur lequel les acides étendus n'ont pas d'action. La chaleur, en en séparant une portion d'arsenic, lui rend la propriété d'être de nouveau dissous par les acides avec dégagement de gaz hydrogène arséniqué.

L'alliage d'étain que les acides ne peuvent attaquer retient une certaine portion d'étain et un excès d'arsenic.

Les expériences précédentes font voir que la matière brune formée par l'action de l'air ou du chlore sur l'hydrogène arséniqué, n'est pas de l'hydrure d'arsenic, et que les arséniures d'étain et de zinc, traités par les acides, laissent un alliage avec excès d'arsenic.

Il me restait à m'occuper de l'hydrure obtenu par la pile ou par l'arséniure de potasse. J'ai répété l'expérience de Davy, mais elle n'a pas réussi. Un morceau d'arsenic, jouissant de tout son éclat métallique, fut attaché à l'extrémité du fil négatif d'une pile qui décomposait l'eau,

Je n'ai pu observer aucune trace d'hydrure d'arsenic. Faut-il attribuer ce résultat négatif à la faible énergie de l'instrument dont j'ai fait usage? On sait que Davy a fait ses expériences avec une pile voltaïque de six cents couples.

Le dépôt de couleur chocolat que laisse l'arséniure de potassium quand il est mis en contact avec l'eau est de l'hydrure d'arsenic, suivant MM. Gay-Lussac et Thenard; ces habiles chimistes se sont assurés que, lorsque l'arséniure de potassium décompose l'eau, les gaz qui se produisent ne contiennent qu'une partie de l'hydrogène que le potassium aurait dû développer, d'où ils ont été conduits à cette conséquence, que le dépôt chocolat contient l'hydrogène au nombre de ses élémens.

L'expérience précédente est parfaitement exacte, ainsi que l'on devait s'y attendre; mais elle ne fait pas connaître la proportion des élémens de l'hydrure solide d'arsenic.

Les recherches propres à donner la solution de cette question présentent une extrême difficulté. La faiblesse du poids atomique de l'hydrogène ne laisse pas l'espoir d'arriver, par une analyse directe, à la composition réelle de l'hydrure d'arsenic. Les erreurs inévitables dans les opérations chimiques laisseraient indécis sur la véritable proportion des élémens. J'ai procédé à l'analyse par une voie indirecte en déterminant la quantité de gaz arsénical que donnait à la décomposition par les acides l'alliage d'arsenic et de potassium; mais ici il a fallu se tenir en garde contre l'oxigénation du potassium, et surtout contre la difficulté d'obtenir une masse homogène en combinant les deux métaux.

J'ai déterminé combien un poids connu de potassium produirait de volumes de gaz : 0,15 grammes de métal ont fourni 80 volumes de la cloche graduée qui a servi à toutes les expériences.

0,15 gr. de potassium et 0,096 d'arsenic, représentant un atome et demi de potassium et un atome d'arsenic ont été alliés ensemble.

L'opération se faisait dans un petit tube de verre, fermé à l'une de ses extrémités et tiré à la lampe à peu de distance, de manière à constituer une sorte de matras

de très-petite capacité et à col très-étroit. J'introduisais dans ce vase le potassium coupé par morceaux, et l'arsenic réduit en poudre grossière, mais jouissant de tout son éclat. La flamme simple d'une lampe à esprit-de-vin déterminait la réaction. L'alliage étant une fois produit, il était introduit dans la cloche graduée, remplie de mercure, et contenant à sa partie supérieure une couche d'acide hydrochlorique fumant étendu de partie égale d'eau.

Le gaz était mesuré; puis une portion était introduite dans un tube gradué et agité avec du sulfate de cuivre pour reconnaître les proportions rélatives d'hydrogène et d'hydrogène arséniqué.

Ces expériences ont donné d'abord les résultats les plus disparates. Deux chances d'erreur sont inhérentes à l'opération ; l'une est l'oxidation du potassium qui aurait pour effet de diminuer la quantité d'hydrogène. Je me suis soustrait à son influence, en me servant de vases d'une assez faible capacité pour que l'air qui s'y trouvait contenu ne pût avoir aucune influence notable sur les résultats.

La seconde cause d'erreur réside dans la difficulté que l'on éprouve à obtenir une combinaison homogène de l'arsenic et du potassium. Or, chaque portion d'arsenic qui échappe à la combinaison vient s'ajouter dans le calcul aux élémens de l'hydrure d'arsenic, et peut faire méconnaître la véritable proportion de ses élémens.

J'ai remédié en grande partie à cet inconvénient, en soumettant à la chaleur rouge, pendant quelques instans, la masse arsénicale formée dès la première impulsion du feu. Il en résulte une combinaison plus homogène. Cependant l'opération est toujours des plus capricieuses, et, quelque soin que l'on apporte, souvent une partie de l'arsenic échappe à la combinaison. Cependant, en multipliant les expériences, on arrive à un résultat précis. N'ayant aucun motif de soupçonner les erreurs appartenant à la manipulation qui en est fort simple, j'ai dû négliger comme incorrects les essais qui ne m'ont pas fourni le *maximum* d'hydrogène dans la composition de l'hydrure d'arsenic. En considérant ce *maximum* comme l'expression de la vérité, j'étais d'autant moins porté à me trom-

per, que les erreurs que comporte l'opération ont nécessairement pour effet de diminuer la proportion de ce gaz.

Je rapporte quelques-uns des résultats, et je crois devoir rappeler que l'alliage qui les a fournis était formé d'un atome et demi de potassium et un atome d'arsenic; que le potassium seul aurait donné 80 volumes de gaz hydrogène; et que par conséquent chaque quantité d'alliage décomposée représentait 40 volumes ou atomes de potassium et 26,6 vol. ou at. d'arsenic.

Gaz obtenu.			Composition résultante pour l'hydrure d'arsenic.
50 =	10 hyo. 40 hydrog. ars. =	hydrogène 70 arsenic··· 20 =	hydrog. 10 arsenic. 6,66
48 =	9,60 hydrog. 38,40 hydr. ars. =	hydrogène 67,20 arsenic··· 19,20 =	hydrog. 12,80 arsenic. 6,46
48 =	hydrog. 7,2 hydr. ars. 40,8 =	hydrogène 68,4 arsenic··· 20,4 =	hydrog. 11,6 arsenic. 6,26
49 =	hydrog. 9,5 hydr. ars. 39,5 =	hydrogène 68,25 arsenic··· 19,25 =	hydrog. 11,75 arsenic. 7,4
50 =	hydrog. 9,5 hydr. ars. 39,3 =	hydrogène 68,75 arsenic··· 19,75 =	hydrog. 11,25 arsenic. 6,91

Ces résultats démontrent que l'hydrogène arséniqué est composé de..... 1 vol. ou 1 at. d'arsenic.
2 2 d'hydrogène.

Hydrogène	2 at.	12,48	2,584;
Arsenic	1	470,38	97,416.
			100.

L'hydrure d'arsenic diffère donc de l'hydrogène arséniqué en ce qu'il contient moins d'hydrogène dans le rapport de 2:3.

Je conclurai des expériences rapportées dans ce Mémoire :

1°. Que, dans l'état actuel de la science, on ne connaît que deux arséniures d'hydrogène; l'un est solide, il est composé d'un atome d'arsenic et de deux atomes d'hydrogène; l'autre est gazeux, ses élémens sont un atome d'arsenic et deux atomes d'hydrogène condensés en deux volumes;

2°. Que le gaz hydrogène arséniqué est toujours identique dans sa composition, sauf son mélange avec l'hydrogène, quel que soit le procédé qui ait servi à le préparer ;

3°. Que le traitement par les acides de l'arséniure de zinc obtenu par la fusion est le moyen le plus commode et le plus certain de se procurer de l'hydrogène arséniqué pur ;

4°. Que les oxides alcalins, surtout à l'état d'hydrate, sont transformés par l'arsenic en hydrogène, en arséniure métallique et en arséniate ou en arsénite ;

5°. Que le dépôt formé par l'action lente de l'air ou celle du chlore sur l'hydrogène arséniqué, n'est pas de l'hydrure d'arsenic, comme on l'avait pensé, mais bien de l'arsenic métallique ;

6°. Que les arséniures d'étain et de zinc, traités par les acides, ne forment pas d'hydrure d'arsenic, mais qu'ils laissent un résidu de sur-arséniure inattaquable par les acides.

NOTE *relative à l'action qu'exerce sur le zinc l'acide sulfurique étendu d'eau.*

Par M. le professeur A. DE LA RIVE.

Lue à la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève, le 18 mars 1830.

(Communiqué par l'Auteur.)

ÉTANT occupé dernièrement à rechercher quelle était la qualité de zinc la plus propre à la construction des piles voltaïques, je fus singulièrement frappé d'un fait qui, sans doute, n'a pas échappé à la plupart des chimistes, savoir, de la grande différence que présente l'intensité de l'action chimique de l'acide sulfurique sur le zinc, suivant que ce métal est très-pur ou mélangé, comme il se trouve ordinairement dans le commerce, avec des substances hétérogènes. Le zinc, purifié par la distillation,

plongé dans l'acide sulfurique étendu d'eau, est à peine attaqué, surtout dans les premiers momens, et ne donne naissance, même lorsque l'action a duré un temps assez long, qu'à un petit nombre de bulles de gaz hydrogène qui se succèdent lentement les unes aux autres; tandis que le zinc ordinaire, tel qu'on le trouve dans le commerce, placé dans les mêmes circonstances, produit une énorme quantité d'hydrogène qui se dégage avec cette effervescence et cette vivacité bien connues de tous ceux qui ont préparé ce gaz. J'ai été curieux de rechercher quelle pouvait être la cause de cette différence, qui ne m'a pas paru avoir attiré, autant qu'elle le mérite, l'attention des savans, et j'ai obtenu à cet égard quelques résultats que je me permets de communiquer à la Société.

Deux circonstances principales me paraissent exercer une grande influence sur la vivacité de l'action chimique qu'exerce sur le zinc l'acide sulfurique étendu, savoir, la nature même du zinc soumis à cette action; et, en second lieu, la proportion d'eau plus ou moins considérable que renferme la solution acide. La température de cette solution exerce bien aussi une influence, en ce sens qu'à mesure qu'elle s'élève, l'action chimique devient aussi plus intense; mais entre certaines limites, telles que dix degrés environ de plus ou de moins, cette influence ne m'a pas paru assez sensible pour qu'il fût toujours nécessaire d'en tenir compte; cependant on a eu soin d'y avoir égard dans plusieurs cas, comme on le verra plus loin.

Dans les expériences qui suivent, on a cherché à apprécier l'intensité de l'action chimique par la quantité de gaz hydrogène dégagé dans un temps donné; en sorte que réellement les résultats auxquels je suis parvenu ont pour objet la détermination des circonstances qui influent sur la quantité de gaz hydrogène que peut produire, dans un temps donné, l'action qu'exerce sur le zinc l'acide sulfurique étendu d'eau. Pour mesurer la quantité de gaz hydrogène développé dans chaque cas, je me suis servi d'un flacon de verre bouché à l'émeri et capable de contenir environ trente grammes (une once) d'eau : ce flacon communiquait, dans sa partie inférieure avec un tube

latéral placé verticalement, de deux millimètres de diamètre, de trois décimètres de longueur, et divisé en parties d'égale capacité, correspondant chacune à dix millimètres cubes. Le flacon étant rempli d'eau acidulée, j'adaptais avec de la cire un cylindre de zinc à l'extrémité du bouchon de verre ; en mettant le bouchon à sa place, je faisais plonger le zinc dans le liquide, et aussitôt le gaz produit par l'action chimique qui avait lieu immédiatement, chassait dans le tube latéral la portion du liquide qu'il déplaçait, laquelle était nécessairement égale à son propre volume. Je n'avais donc qu'à compter de combien de divisions le liquide s'était élevé dans le tube dans un temps donné, pour savoir d'une manière très-exacte la quantité de gaz dégagée pendant ce même temps. Ce procédé, dont mon père s'était déjà servi pour mesurer la quantité de gaz dégagée dans la décomposition de l'eau par la pile, est susceptible d'une très-grande précision, et peut permettre d'apprécier des différences qu'on ne pourrait apercevoir autrement ; mais il exige dans la pratique quelques précautions faciles à prendre, et dont il serait fastidieux de donner ici le détail.

J'ai d'abord commencé par rechercher quelle serait pour le zinc distillé, comme pour le zinc du commerce, la proportion d'eau mélangée avec l'acide sulfurique la plus convenable pour produire le *maximum* d'effet, c'est-à-dire, pour dégager dans un temps donné la plus grande quantité possible de gaz hydrogène. Les mélanges que j'ai essayés sont les suivans, en commençant par celui qui contient le moins d'acide, et en les désignant par des numéros d'ordre pour les distinguer (1).

Nos d'ordre.	Densité.	Quantité d'acide sulf. dans 100 part. en poids du mélange.
1	1,137	20,29
2	1,182	25,64
3	1,215	29,85
4	1,258	35,28
5	1,326	43,25
6	1,532	64,29

(1) Après avoir pris la densité de chacune des solutions acides dont je me suis servi, j'ai recouru à la table qui se trouve dans le *Traité de Chimie* de M. Dumas (t. 1, p. 182), pour connaître les quantités en poids d'acide sulfurique de la densité 1,848, qu'elles renfermaient réellement.

On a versé successivement chacun des six mélanges dans le flacon, et on y a plongé tantôt le zinc du commerce, tantôt le zinc distillé, en ayant soin que la surface immergée fût exactement la même pour les deux zincs : elle était d'environ deux cents millimètres carrés, et dans les expériences qui suivent, elle a toujours été la même; chaque fois que l'on plaçait un nouveau zinc on renouvelait aussi le liquide. Enfin, on prenait la température de la solution acide, soit au commencement, soit à la fin, soit à différentes époques de l'expérience. Celle-ci se faisait en notant, dès le commencement, et à différentes époques du temps assez long pendant lequel l'action durait, le nombre de minutes ou de secondes qui s'écoulaient pendant que le liquide montait dans le tube d'un certain nombre de divisions, tantôt de 10, tantôt de 20, tantôt de 30. On continuait l'expérience jusqu'à ce que la vitesse du dégagement du gaz, qui allait toujours en croissant, devînt constante, ou commençât à diminuer, et l'on ne s'arrêtait que lorsqu'une cinquantaine d'observations avaient indiqué qu'il n'y avait plus décidément d'accélération possible dans la vitesse de ce dégagement. Ainsi, dans chaque cas, on a cherché à obtenir le *maximum* de gaz produit dans un temps donné, et ce sont ces *maxima* qu'on a comparés entre eux.

Le tableau suivant indique quel a été, en employant successivement chacun des six mélanges d'eau et d'acide, le temps nécessaire pour que la quantité de gaz hydrogène produite dans le flacon pût faire élever le liquide dans le tube de 30 divisions, c'est-à-dire, pour que le volume du gaz développé fût de 300 millim. cubes, la surface des deux espèces de zinc exposées successivement à l'action de l'eau acidulée étant, comme nous l'avons dit, de 200 millim. carrés.

	Acide N° 1.	Acide N° 2.	Acide N° 3.	Acide N° 4.	Acide N° 5.	Acide N° 6.
Zinc du comm.	0′ 6″	0′ 5″	0′ 2″	0′ 3″	0′ 4″	0′ 9″
Zinc distillé...	3′ 30″	1′ 50″	0′ 30″	0′ 26″	0′ 24″	1′ 30″

Il faut remarquer sur ce tableau, que les expériences ont été faites à peu près toutes à la même température initiale du liquide, c'est-à-dire, entre 10 et 12 degrés centigrades, et que cette température s'élevait d'autant plus que l'action chimique paraissait être plus vive, ainsi elle a augmenté au bout de 15 minutes environ, de 5° dans l'acide N° 3, par l'effet de l'action chimique qu'exerçait cet acide sur le zinc du commerce. Il me semble inutile d'indiquer les accroissemens de température dans les autres cas, quoique j'aie eu soin de toujours les noter, la remarque générale que je viens de faire à cet égard me paraissant suffisante. Un autre fait à observer, c'est que le dégagement de gaz était toujours très-lent dans les premiers instans où l'action chimique avait lieu, et qu'il allait en augmentant de vitesse très-rapidement pour le zinc du commerce, et très-lentement pour le zinc distillé, tellement que pour le premier il était rare qu'au bout de dix minutes ce dégagement n'eût pas atteint son *maximum*, et que souvent, pour le second, il ne l'avait pas atteint au bout de plusieurs heures, surtout dans les acides très-étendus, tels que les N°s 1, 2 et 3. L'acide N° 6 fait seul exception, la vitesse du dégagement était la plus grande pour les deux espèces de zinc dès les premiers momens où l'action avait lieu, et bientôt après elle commençait à diminuer.

Il résulte des expériences qui précèdent que la solution acide qui donne naissance, par son action sur le zinc du commerce, à la plus grande quantité de gaz hydrogène dans un certain temps, est la solution N° 3, c'est-à-dire, celle qui renferme en poids trente parties d'acide sulfurique et soixante-dix parties d'eau. Les solutions N° 2, N° 4 et N° 5, exercent une action chimique un peu moins forte, cependant peu différente de celle qu'exerce le N° 3; mais le N° 1, et surtout le N° 6, développent une beaucoup moindre quantité de gaz; de sorte que l'on peut dire en général, que la quantité d'acide sulfurique concentré qui doit se trouver dans un mélange d'eau et d'acide pour que l'action chimique sur le zinc ordinaire soit très-vive, doit être en poids plus considérable que vingt-cinq pour cent parties du mélange, et moindre que cinquante pour cent.

Il ne paraît pas que l'action sur le zinc distillé des différens mélanges d'eau et d'acide suive exactement la même progression ; du moins il est difficile de dire d'une manière exacte quelle est la solution acide qui produit le *maximum* d'effet ; il semblerait cependant que c'est le N° 5 : et, d'un autre côté, le N° 1, qui agit beaucoup plus fortement que le N° 6 quand il s'agit du zinc du commerce, exerce au contraire une action moins vive que ce même N° 6, quand c'est sur le zinc distillé que l'action a lieu.

Recherchons actuellement quelle peut être la cause de cette différence si remarquable que présentent entre eux le zinc du commerce et le zinc distillé.

On pourrait d'abord être tenté de l'attribuer à ce que le zinc distillé, qui paraît être très-compacte, présenterait à l'action de l'eau acidulée une résistance plus considérable que le zinc du commerce, dont la structure, en apparence poreuse, permettrait au liquide de s'insinuer plus facilement entre les molécules du métal. Mais en fait, la densité du zinc distillé n'est pas plus grande que celle du zinc du commerce, ainsi que je m'en suis assuré en déterminant avec soin les pesanteurs spécifiques de deux cylindres provenant de la fusion, l'un du zinc distillé, l'autre du zinc de commerce (1). D'ailleurs, les deux espèces de zinc conservent encore leurs mêmes propriétés lorsqu'ils sont réduits en une limaille extrêmement fine, circonstance difficile à concilier avec l'explication qui précède.

Il semble donc que c'est à son mélange avec certaines substances hétérogènes, plutôt qu'à sa structure particulière, que le zinc du commerce doit la propriété qu'il possède d'être attaqué beaucoup plus vivement que le zinc distillé, par l'acide sulfurique étendu d'eau.

Il me parut, en conséquence, qu'il y aurait quelque intérêt à examiner jusqu'à quel point la présence, dans le zinc distillé, d'une petite proportion de métal étranger pourrait modifier ses propriétés sous le point de vue

---

(1) La densité du zinc distillé fondu, dont je me suis servi, était de 7,20 à 18° cent., celle du zinc du commerce fondu était exactement la même.

qui nous occupe. Dans ce but, je jetai dans une masse de zinc distillé en fusion, un neuvième de son poids de limaille de fer, j'en fis autant avec de la limaille d'étain, de plomb et de cuivre, et je coulai ainsi successivement quatre cylindres, composés chacun d'un mélange de neuf parties de zinc distillé et d'une partie de métal étranger, de manière que celui-ci entrait pour un dixième dans la masse totale. J'appellerai ces quatre cylindres, pour les distinguer les uns des autres, *zinc étain*, *zinc plomb*, *zinc cuivre* et *zinc fer*.

Ces cylindres furent successivement plongés comme ceux de zinc distillé et de zinc ordinaire, dans les divers mélanges d'eau et d'acide sulfurique, et on nota de la même manière le temps nécessaire pour que le gaz, dégagé par l'action de l'eau acidulée sur chacun d'eux, fît monter le liquide de trente divisions dans le tube latéral. La surface du zinc exposée à l'action de la solution acide était la même pour tous les cylindres (200 millim. carrés), ainsi que la température initiale du liquide dans lequel ces différens cylindres étaient successivement plongés.

Le tableau suivant contient la note des temps nécessaires pour qu'une même quantité d'hydrogène soit dégagée, en plongeant successivement chacune des espèces de zinc dans les acides N° 1, N° 2 et N° 3.

Zinc distillé.	Zinc étain.	Zinc plomb.	Zinc cuivre.	Zinc fer.	Zinc du commerce.
Avec la solution N° 1. (Tempér. 10° cent.)					
3′ 27″	24″	12″	4 à 6″	4″	4″
Avec la solution N° 2. (Tempér. 10° cent.)					
1′ 50″	12″	9″	6″	3″	3″
Avec la solution N° 3. (Tempér. 15° cent.)					
0′ 50″	12″	10″	3 à 4″	2 à 1″	2 à 1″

Ce tableau nous montre qu'en général la proportion d'acide la plus convenable pour donner lieu à un fort dégagement de gaz avec le zinc du commerce, est aussi la plus favorable pour les autres espèces de zinc ; nous voyons encore que l'ordre dans lequel on peut placer ces différens zincs, quant à l'intensité de l'action chimique exercée sur chacun d'eux par l'acide sulfurique étendu d'eau, est le suivant, en commençant par ceux sur lesquels l'action est la plus faible : *zinc distillé*, *zinc étain*, *zinc plomb*, *zinc cuivre*, *zinc fer* et *zinc du commerce*. Le zinc étain et le zinc plomb diffèrent fort peu entre eux, et le zinc fer a toujours donné une quantité de gaz égale à celle qui a été produite par le zinc du commerce. Il faut observer encore que, pour toutes ces espèces de zinc, le dégagement de l'hydrogène commençait par être très-lent, puis allait en s'accélérant, et atteignait plus ou moins vite, selon la nature du zinc, son *maximum* de vitesse qui est celle que nous avons portée sur le tableau. Un seul cylindre a continuellement présenté une exception ; c'est celui de *zinc cuivre* ; dans les premiers momens de l'immersion, l'action chimique était beaucoup plus vive que plus tard, et allait constamment en se ralentissant, ce que l'on peut attribuer à une couche noirâtre d'une espèce d'oxide qui se déposait sur la surface attaquée, et qui empêchait le liquide d'agir aussi fortement ; car, aussitôt qu'on enlevait cette couche humide et peu adhérente, le dégagement du gaz reprenait toute son énergie jusqu'à ce qu'il se fût reformé encore une seconde couche, ce qui arrivait très-promptement. Ainsi, par exemple, le temps nécessaire pour que le liquide s'élevât de 30° dans le tube latéral, était de 3 à 4″, quand le zinc cuivre plongeait dans l'acide N° 3 ; au bout de 10′, il était de 14″ ; en enlevant l'oxide, il était de nouveau de 3″, puis redevenait bien vite plus considérable.

Dans le but d'étudier les phénomènes qui résulteraient de l'action prolongée de l'acide sulfurique sur chacune des espèces de zinc, j'en ai placé des petits cylindres égaux dans des verres remplis de solution acide. Deux essais ont été faits, l'un avec le liquide dans lequel se

trouve la plus faible proportion d'acide, celui que nous avons appelé N° 1 ; l'autre avec la solution qui renferme la plus forte proportion d'acide, ou le N. 6. Avec le premier liquide, l'action a été immédiatement très-vive sur le zinc du commerce, sur le zinc fer et le zinc cuivre, mais elle a cessé au bout de vingt-quatre heures ; il s'était formé un sulfate de zinc, et il s'était déposé une poudre noirâtre qui est probablement un oxide de la substance mélangée avec le zinc. L'action a été beaucoup moins vive sur le zinc distillé, le zinc plomb et le zinc étain ; mais elle a paru continuellement augmenter d'intensité pendant l'espace de huit jours qu'elle a duré. Dans l'acide beaucoup moins étendu d'eau, le N° 6, l'action a été très-faible sur tous les zincs ; mais elle a été à peu près la même pour tous ; peut-être même a-t-elle été un peu plus forte sur les trois qui avaient été attaqués moins vivement par la solution plus étendue. Au bout d'un certain temps, l'action ayant cessé, on a observé que le zinc distillé seul s'était dissous en ne laissant aucun résidu, le liquide étant parfaitement limpide et transparent ; les autres zincs avaient laissé un résidu en rapport avec la nature de la substance mélangée avec chacun d'eux.

Maintenant que nous avons démontré l'influence qu'exerce sur le genre d'action qui nous occupe le mélange avec le zinc pur d'une substance hétérogène, examinons si nous ne pourrions point expliquer cette influence. Les circonstances qui accompagnent le phénomène en question sont de nature à nous faire présumer qu'il est probablement dû, en totalité ou en partie, à quelque action électrique ou plutôt électro-chimique.

La première de ces circonstances, c'est l'influence même exercée par la présence d'un métal hétérogène mélangé avec le zinc pur, pour activer la décomposition de l'eau et le dégagement de l'hydrogène.

La seconde, c'est que les solutions acides qui donnent naissance par leur action sur les zincs, autres que celui qui est très-pur, au dégagement de la plus grande quantité d'hydrogène, sont précisément celles qui sont les meilleures conductrices de l'électricité. C'est ce dont je me suis assuré, en plaçant dans le circuit voltaïque

ensemble et deux à deux, au moyen d'un double galvanomètre, les six solutions acides différentes que j'ai employées dans le cours de ces expériences. En ayant soin de prendre toutes les précautions nécessaires pour que les circonstances dans lesquelles étaient placées les solutions que l'on comparait, fussent toutes exactement les mêmes, et en opérant avec un galvanomètre sensible et une pile tantôt de 20, tantôt de 40 paires, j'ai toujours vu que les solutions qui conduisaient le mieux l'électricité étaient les N°s 3 et 4, et principalement le N° 3; les N°s 1 et 2 d'une part, 5 et 6 d'autre part, étaient beaucoup moins bons conducteurs, surtout le N° 6. Je ne puis entrer, de crainte d'être trop long, dans tous les détails relatifs à la manière dont j'ai déterminé la conductibilité relative de ces liquides; c'est un sujet d'ailleurs sur lequel je serai appelé à revenir incessamment, à l'occasion des recherches plus générales sur la conductibilité électrique et sur les causes qui peuvent la modifier. Des expériences antérieures m'avaient déjà démontré que l'acide sulfurique concentré est beaucoup moins bon conducteur de l'électricité que l'acide étendu; mais les dernières observations dont je viens de parler nous indiquent d'une manière plus précise que, pour qu'une solution d'acide sulfurique soit la meilleure conductrice possible, il ne faut pas qu'elle renferme moins de 30 pour 100 et plus de 50 pour 100 de son poids d'acide sulfurique pur. D'où il résulte que la même proportion d'eau et d'acide qui exerce l'action chimique la plus vive sur le zinc du commerce, est précisément celle qui conduit aussi le mieux l'électricité voltaïque.

Un dernier fait, propre à confirmer l'hypothèse que nous avons avancée plus haut sur la nature du phénomène qui nous occupe, c'est ce qui se passe lorsque l'on établit une communication métallique entre le cylindre de zinc distillé, placé dans l'eau acidulée, et un fil de platine plongeant aussi dans le même liquide. Un grand nombre de bulles d'hydrogène se dégagent autour du fil de platine, et la quantité totale de gaz développée, quand il y a contact entre le zinc et le fil de platine, est plus que double de celle qui est produite quand le zinc est

isolé. En effet, dans le premier cas, il ne fallait que 30″ pour que le liquide s'élevât de 30 divisions dans le tube latéral, tandis que, dans le second cas, avec le même zinc, présentant une même surface à l'action du même liquide, il fallait 1′ 30″; les valeurs absolues de ces deux nombres ont nécessairement varié dans plusieurs circonstances; mais leur rapport n'a pas sensiblement changé. Ainsi le contact avec le zinc distillé d'un métal hétérogène comme le platine, augmente beaucoup l'intensité de l'action chimique exercée par le liquide sur ce zinc, mesurée par la quantité de gaz hydrogène dégagée dans un temps donné.

Pour mieux assimiler l'expérience que nous venons de citer au cas du zinc mélangé avec un métal hétérogène, on peut entourer le cylindre de zinc distillé de fils de platine très-fins, placés, soit longitudinalement le long des arêtes du cylindre, soit circulairement autour de sa surface; ou bien encore on peut implanter, en différens points de sa surface, de petites pointes de platine de 3 ou 4 millimètres de longueur. Quelle que soit la manière dont ces fils de platine en contact avec le zinc aient été placés, on voit, au moment où l'on plonge dans l'eau acidulée le cylindre ainsi arrangé, les bulles de gaz hydrogène se dégager tout le long des fils de platine. La partie du zinc laissée à nu subit un commencement d'oxidation, mais se dissout dans le liquide à mesure qu'elle s'oxide, en formant un sulfate avec l'acide sulfurique qui se trouve dans la solution. La quantité totale de gaz hydrogène que produit un cylindre de zinc ainsi recouvert de fils de platine est aussi beaucoup plus considérable que celle que produit, dans les mêmes circonstances, le même zinc isolé; il serait difficile d'assigner le rapport exact qui règne entre ces deux quantités, car il dépend et de la manière dont les fils de platine sont arrangés autour du cylindre, et du temps écoulé depuis le moment où l'action a commencé.

Il résulte de ce qui précède, que nous pouvons considérer ce qui se passe dans le zinc mélangé avec des substances hétérogènes, comme analogue au cas du zinc entouré de fils de platine; la petite action chimique qui

a toujours lieu sur le zinc pur, y détermine un courant électrique qui s'établit entre chaque molécule de zinc et la molécule hétérogène en contact avec elle. Ces petits courans moléculaires décomposent l'eau qu'ils traversent, portent l'hydrogène sur la molécule hétérogène qui est négative dans tous les mélanges que nous avons faits, et transportent l'oxigène sur la molécule de zinc qui est positive; cette molécule, aussitôt qu'elle est oxidée, se combine avec l'acide sulfurique qui est dans le liquide et forme un sulfate qui reste dissous. La décomposition de l'eau, et par conséquent la quantité d'hydrogène dégagée dans un temps donné, sera d'autant plus considérable que les courans électriques qui cheminent de particules à particules seront plus forts. Or, l'intensité de ces courans doit dépendre de la conductibilité de la solution acide, et nous avons vu que le dégagement du gaz est d'autant plus considérable que cette conductibilité est plus grande. Elle doit dépendre aussi de la différence d'oxidabilité du zinc et de la substance mélangée avec lui; cependant nous voyons que le mélange zinc fer est de tous celui qui produit le plus d'effet. Il semblerait que le zinc cuivre devrait en produire davantage, puisque le cuivre est plus négatif que le zinc. Mais il faut faire attention que l'énergie d'un courant dépend aussi de la facilité qu'il possède de passer du métal négatif dans le liquide conducteur; or, le courant passe beaucoup plus facilement du fer que du cuivre, dans l'acide sulfurique étendu d'eau. Il faut observer, en outre, que l'action exercée sur le zinc cuivre est toujours, aux premiers instans, beaucoup plus énergique que plus tard, même quelquefois plus forte que celle qui est exercée sur le zinc fer. Cela tient à cette poudre noirâtre qui se dépose bientôt après que l'action a commencé sur la surface du zinc cuivre, et qui n'est autre chose, ainsi que je m'en suis assuré, que du zinc légèrement oxidé qui provient de la décomposition du sulfate de zinc déjà dissous dans le liquide, décomposition qui a lieu par l'action des courans qui vont des molécules de zinc à celles de cuivre. Les élémens zinc fer, ayant une énergie électrique moins grande que les

élémens zinc cuivre, peuvent bien décomposer l'eau, mais non le sulfate de zinc ; c'est ce qui fait qu'avec les premiers l'action ne cesse point et va au contraire en augmentant, tandis qu'elle diminue d'intensité avec les seconds, du moins jusqu'à ce que l'on ait enlevé la couche qui se dépose sur leur surface ; aussitôt alors l'action reprend pendant quelques instans une grande vivacité, puis se ralentit de nouveau.

C'est précisément à l'effet de la même cause qu'est dû le ralentissement analogue que l'on observe, au bout de quelques instans, dans la vitesse avec laquelle s'opère le dégagement de l'hydrogène, quand on se sert de zinc distillé en contact avec un ou plusieurs fils de platine. Il se forme sur la surface de ces fils un dépôt de ce même zinc, provenant de la décomposition du sulfate de zinc, dépôt qui détruit peu à peu l'action de l'élément négatif. En changeant ou nettoyant les fils de platine, on voit l'action reprendre immédiatement sa première vivacité.

Ne sommes-nous pas maintenant en droit de conclure que la différence qui règne entre le zinc très-pur et le zinc du commerce, sous le rapport de l'action qu'exerce sur eux l'acide sulfurique étendu d'eau, provient de ce que le second renferme des substances hétérogènes ? L'analyse chimique vient encore à l'appui de cette conjecture, en nous montrant la présence dans le zinc du commerce, celui du moins sur lequel ont porté mes expériences, de quelques traces d'étain, de plomb et d'un peu plus d'un centième de fer (1). Or, nous avons vu plus haut qu'un mélange d'une partie de fer et de neuf de zinc pur, c'est-à-dire, la présence d'un dixième de fer, rend le zinc distillé capable de produire tout autant de gaz que le zinc du commerce. Mais je me suis assuré par plusieurs essais qu'il n'est pas nécessaire que le fer soit en aussi grande quantité dans le mélange ; et que moins de deux pour cent de limaille de fer mélangée avec le zinc pur peuvent le rendre capable de développer dans les différentes solutions acides, exactement autant de gaz

---

(1) M. le prof. de La Planche, qui a bien voulu analyser pour moi le zinc du commerce dont je me suis servi, y a trouvé, outre les substances que je viens de citer, une assez forte quantité de cadmium.

hydrogène que le zinc du commerce. Remarquons encore que nous pouvons expliquer de la même manière pourquoi le zinc distillé est plus attaqué lorsque l'action a déjà duré quelques heures que lorsqu'elle commence : c'est qu'alors sa surface est déjà un peu oxidée, et que la présence de cet oxide joue un rôle analogue à celui d'un métal hétérogène négatif ; j'ai observé qu'il y a aussi de l'avantage à retirer souvent le zinc du liquide, et à l'exposer à l'air, pour augmenter la vivacité de l'action ; ce qui s'explique aussi facilement par l'oxidation qu'éprouve le zinc humide dans son contact avec l'air atmosphérique.

Quant à l'élévation de température qui résulte de l'action chimique exercée par le liquide sur ces différens zincs, et qui est d'autant plus grande que cette action est plus vive, n'est-il pas bien probable qu'elle est due à l'action de ces courans moléculaires ? Car, si nous jugeons de l'intensité de ces courans par la quantité du gaz développé, nous voyons que la chaleur produite est d'autant plus forte qu'il y a plus de gaz dégagé, c'est-à-dire que ces courans sont plus forts. D'autres expériences relatives à l'influence calorifique de l'électricité sur les liquides, et dont l'exposé sortirait trop de l'objet de cette note, me paraissent tout-à-fait en rapport avec cette manière d'envisager ce phénomène.

Je ne terminerai pas sans citer encore une classe de faits qui me semblent propres à confirmer l'existence de ces courans moléculaires qui, suivant notre hypothèse, s'établissent à la surface des zincs attaqués par de l'eau acidulée. Ces faits ont rapport au pouvoir électrique des différentes espèces de zinc. En les plaçant tous successivement deux à deux aux extrémités du galvanomètre, et en les plongeant dans de l'acide sulfurique très-étendu d'eau (la solution N° 3), on a trouvé qu'on pouvait les arranger dans l'ordre suivant, en commençant par le positif, et chacun étant positif par rapport à celui qui précède ; *zinc distillé*, *zinc plomb*, *zinc étain*, *zinc fer*, *zinc du commerce*, et *zinc cuivre*.

Quant aux intensités des courans auxquels ils donnent naissance, elles sont très-variables, et dépendent de ceux

des zincs que l'on combine ensemble pour former le couple voltaïque. En formant un couple avec une lame de cuivre d'une part, et les différentes espèces de zinc de l'autre, on trouve que les courans les plus intenses sont ceux qui sont produits par le zinc distillé, le zinc plomb et le zinc étain ; ces courans étaient tous de 80° de mon galvanomètre ; avec le zinc du commerce ou le zinc fer, de 75° seulement ; et avec le zinc cuivre, le courant n'était que de 18° environ.

Ainsi, ni l'ordre de leur pouvoir électromoteur, ni l'intensité des courans auxquels ils donnent naissance, n'est, pour ces différens zincs, en rapport avec l'énergie de l'action chimique apparente exercée sur eux par le liquide ; puisque ce sont ceux qui sont le moins attaqués qui sont positifs par rapport à ceux qui le sont plus, et qui donnent naissance à des courans plus forts avec un même métal négatif. Cela provient de ce que le dégagement de l'hydrogène qui a lieu à la surface des zincs les plus attaqués, ne provient pas d'une action chimique directe, mais des petits courans qui s'établissent entre les molécules de zinc et les molécules hétérogènes : or, le courant dont nous avons la perception au moyen du galvanomètre, est produit par l'action chimique exercée directement sur l'élément positif du couple. Cette action chimique directe est plus forte sur le zinc pur que sur un mélange de zinc et de substances moins oxidables ; et moins ces substances hétérogènes sont oxidables, moins le zinc doit être positif. Cette distinction peut, je crois, expliquer plusieurs anomalies apparentes, et servir à montrer combien il est difficile de juger de la véritable intensité de l'action chimique qu'exerce sur une substance un liquide ou un fluide quelconque.

En résumé, je crois pouvoir conclure des faits contenus dans cette note :

1°) Que la proportion d'eau et d'acide sulfurique qui donne naissance, par son action sur le zinc à la plus grande quantité de gaz hydrogène, est celle dans laquelle l'acide entre dans la solution pour 30 à 50 pour 100 en poids.

2°) Que cette même proportion est celle qui est la meilleure conductrice de l'électricité.

3°) Que la différence que l'on observe entre le zinc distillé et le zinc du commerce, sous le rapport de l'action qu'exerce sur eux l'acide sulfurique étendu d'eau, paraît provenir des substances étrangères qui sont mélangées avec le zinc du commerce, et particulièrement du fer qui s'y trouve toujours en plus ou moins grande quantité.

4°) Que l'influence de ces substances hétérogènes semble, d'après toutes les circonstances qui l'accompagnent, être due à un effet électrique qui résulte de leur contact avec les particules plus oxidables du zinc.

RAPPORT *sur un Mémoire de M.* LEROUX, *pharmacien à Vitry-le-Français, relatif à l'analyse chimique de l'écorce du saule, etc.;*

Par MM. GAY-LUSSAC et MAGENDIE, rapporteur.

Au mois de juin dernier, l'Académie nous a chargés, M. Gay-Lussac et moi, d'examiner un Mémoire de M. Leroux et de lui en rendre compte. L'importance des faits contenus dans ce Mémoire, les recherches auxquelles nous avons dû nous livrer pour en vérifier l'exactitude, nous ont empêchés de faire plus tôt notre rapport. Il ne s'agissait, en effet, de rien moins que de savoir s'il existe, dans l'un de nos végétaux indigènes, un principe qui puisse tenir lieu des alcalis que l'industrie extrait maintenant des écorces de kinkina. On comprend dès-lors avec quelle attention nous avons examiné le travail de M. Leroux.

Depuis les belles et utiles recherches de M. Sertuerner sur la morphine, celles de MM. Pelletier et Caventou sur la kinine, la cinchonine, la strichnine, etc., beaucoup de chimistes se sont efforcés de séparer des médicamens de quelque énergie le principe particulier auquel ils doivent leurs propriétés. Ce genre de travaux a enrichi la science de plusieurs substances nouvelles, et la médecine de plusieurs moyens thérapeutiques importans.

M. Leroux, pharmacien éclairé de Vitry-le-Français, sachant que le saule avait été employé plus d'une fois avec avantage comme amer et fébrifuge, a voulu savoir si les écorces sans valeur, qui sont détachées de l'osier avant de le mettre en œuvre, ne contiendraient pas quelques substances analogues à la kinine et à la cinchonine, et bientôt ses analyses le mirent en position d'envoyer d'abord à l'un de nous, et ensuite à l'Académie, deux produits extraits de l'écorce du saule Hélix ; l'un qu'il nommait *salicine*, et qu'il regardait alors comme une base salifiable végétale ; l'autre qu'il nommait *sulfate de salicine* ; et ces deux substances, M. Leroux les annonçait comme devant posséder le pouvoir fébrifuge.

Le Mémoire présentait ainsi deux parties, l'une chimique et l'autre clinique. Notre tâche, dans l'examen de la première partie, consistait à savoir si réellement la substance découverte par M. Leroux était un nouvel alcali végétal ; or, M. Leroux, étant venu à Paris, dans le mois de juillet dernier, a reconnu avec nous que la substance qu'il extrait de l'écorce du saule, sous le nom de *salicine*, n'est point alcaline; qu'elle ne sature point sensiblement les acides ; que, loin de se combiner avec elle, les acides la décomposent et lui font perdre sa propriété de cristalliser ; qu'elle ne contient pas d'azote, et qu'ainsi elle ne peut être rangée parmi les nouveaux alcalis végétaux : quant à la substance qu'il avait envoyée à l'Académie, sous le nom de *sulfate de salicine*, M. Leroux avait déjà reconnu lui-même qu'il s'en était laissé imposer par quelques circonstances de son analyse, et que ce prétendu sel n'existe pas, et c'est en effet ce que vos commissaires ont vérifié.

La substance à laquelle M. Leroux donne le nom de *salicine*, lorsqu'elle est pure, se présente sous la forme de cristaux blancs très-ténus et nacrés; elle est très-soluble dans l'eau et l'alcool, mais non dans l'éther ; sa saveur est des plus amères, et rappelle l'arôme de l'écorce du saule. Pour l'obtenir, on fait bouillir pendant une heure trois livres d'écorce de saule (*salix helix* déterminé par M. Desfontaines), séchée et réduite en poudre dans quinze livres d'eau, chargée de 4 onces de carbonate de potasse ; on passe et on ajoute à froid deux livres de sous-acétate de plomb liquide; on laisse déposer, on filtre, et on traite par l'acide sulfurique, en achevant de précipiter le plomb par un courant d'acide hydrosulfurique ; il faut ensuite saturer l'excès d'acide par

le carbonate de chaux, filtrer de nouveau, concentrer la liqueur et la saturer par l'acide sulfurique étendu; décolorer par le noir et filtrer bouillant, faire cristalliser à deux reprises et sécher à l'abri du contact de la lumière. Cette opération, que M. Leroux simplifiera sans doute, donne environ une once de salicine. Faite en grand, elle pourrait en donner le double, attendu les pertes considérables par le noir et les filtres pour une aussi petite quantité; cette substance se conserve dans des flacons bien bouchés et n'attire point l'humidité.

Après avoir reconnu l'existence de la salicine, constaté ses propriétés et son mode de préparation, il fallait s'assurer si cette substance jouit réellement de la vertu fébrifuge, et, dans le cas de l'affirmative, voir si elle pourrait remplacer la kinine; or, sur le premier point, c'est-à-dire, quant à la vertu fébrifuge, l'un de nous s'est assuré, par des essais commencés, dès le mois de juin de l'année dernière, sur des fièvres intermittentes de différens types, que la silicine est un agent fébrifuge suffisant pour arrêter les fièvres d'accès sans en porter la dose très-haut : votre rapporteur a vu des fièvres coupées, du jour au lendemain, par trois doses de salicine de 6 grains chaque; beaucoup de médecins donnent le sulfate de kinine à doses aussi et même plus élevées; mais ce n'est pas sur leur expérience particulière que vos commissaires se fondent pour donner la salicine comme un bon fébrifuge. Cette substance a été l'objet d'expériences, à l'hôpital de la Charité, par M. Miquel (*Gazette de Santé*, 2 janvier 1830); à l'Hôtel-Dieu, par MM. Husson et Bally; plusieurs médecins nous ont présenté un certain nombre d'observations, d'après lesquelles le pouvoir anti-fébrile de la salicine ne peut être révoqué en doute; nous citerons particulièrement M. Girardin, de Pàris, M. Cagnon, de Vitry, etc. Nous faisons remarquer qu'en général ces médecins se sont accordés à ne point donner plus de 24 ou 30 grains de salicine pour arrêter complètement les accès de fièvre, quel que soit leur type. C'est à peu près la dose du sulfate de quinine.

En résumé, M. Leroux a découvert, dans l'écorce du saule Hélix, un principe cristallisable qui jouit incontestablement de la propriété fébrifuge à un degré qui se rapproche de celui que possède le sulfate de kinine, et cette découverte est sans contredit l'une des plus importantes qu'on ait faites depuis plusieurs années en thérapeutique. On doit savoir d'autant plus gré à M. Leroux des résultats de son

travail que plusieurs chimistes, parmi lesquels nous citerons MM. Brugnatelli, Buckner et Fontana, s'étaient déjà occupés de l'écorce du saule, et pensaient y avoir trouvé le principe fébrifuge dans son état de pureté; mais il est évident, d'après les termes mêmes de ces chimistes, qu'ils ne sont point arrivés à isoler la salicine pure et cristallisée, telle que M. Leroux nous l'a fait connaître. Il en sera donc de la salicine comme de la kinine; plusieurs habiles chimistes, tels que MM. Reuss à Moscou, Gomès à Lisbonne, et notre respectable et savant compatriote M. Laubert, avaient, avant MM. Pelletier et Caventou, fait de nombreuses et intéressantes recherches sur les kinas pour en extraire le principe actif; mais, comme ils ne parvinrent pas à isoler complètement la kinine, l'honneur de cette découverte est resté aux auteurs que l'Académie a récemment couronnés.

Vos commissaires sont d'avis, 1° que l'Académie doit témoigner à M. Leroux sa satisfaction pour sa découverte de la salicine; 2° qu'elle doit l'engager à continuer la préparation en grand de cette substance, en la livrant à la consommation au plus bas prix possible.

La pratique des médecins confirmera sans doute le résultat des expériences qui ont été tentées jusqu'à ce jour sur les propriétés fébrifuges de la salicine, et alors M. Leroux pourra se présenter avantageusement au concours des prix fondés par M. de Monthyon.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	748,04	+14,2	80	748,64	+16,0	74	748,24	+16,0	69	749,24	+11,2	88	+16,2	+10,2	Couvert.	O.
2	745,55	+12,6	78	744,77	+13,8	84	743,22	+15,8	77	742,85	+12,3	84	+15,8	+ 8,8	Couvert.	S.
3	743,82	+13,2	81	744,75	+16,2	65	747,56	+14,5	53	754,50	+ 7,5	64	+16,6	+ 7,0	Nuageux.	S.
4	759,44	+ 7,5	64	759,68	+ 8,0	60	759,34	+ 8,3	59	760,56	+ 1,3	90	+ 8,3	+ 0,8	Couvert.	N.
5	761,25	+ 3,0	82	760,62	+ 6,1	64	759,50	+ 7,5	58	755,85	+ 4,8	79	+ 7,5	+ 1,0	Très-nuageux.	E. fort.
6	751,46	+ 6,8	84	752,87	+ 9,0	80	753,80	+ 9,3	80	755,52	+ 8,3	84	+ 9,3	+ 5,0	Couvert.	O.
7	756,63	+11,5	88	756,16	+15,0	68	755,40	+14,5	67	753,72	+ 9,5	85	+15,0	+ 8,0	Couvert.	O.
8	749,02	+14,6	74	748,13	+20,5	64	746,90	+20,0	55	746,30	+14,3	78	+20,5	+ 5,5	Eclaircies.	S. S E.
9	744,52	+14,2	84	744,55	+18,0	70	743,60	+19,4	59	741,84	+14,1	69	+19,4	+10,0	Nuageux.	S. O.
10	748,07	+12,8	75	748,55	+13,3	67	749,70	+13,3	66	752,46	+ 9,5	80	+13,3	+ 8,0	Pluie	S. O. fort.
11	753,33	+12,0	80	752,55	+15,0	70	752,40	+13,7	76	753,43	+10,0	90	+15,0	+ 8,5	Couvert.	S. O. très-fort.
12	748,20	+12,6	89	747,44	+13,5	88	746,62	+14,8	87	751,36	+ 7,8	90	+14,8	+ 8,4	Pluie.	S. O. très-fort.
13	753,96	+11,7	76	754,20	+14,0	60	754,10	+15,3	54	756,10	+ 7,5	85	+15,2	+ 7,5	Eclaircies.	O.
14	758,60	+12,5	70	758,88	+16,1	52	758,22	+16,0	47	757,60	+10,8	67	+17,3	+ 6,0	Quelques éclaircies.	O. N. O.
15	754,96	+13,5	73	754,40	+16,0	74	753,35	+15,5	75	752,70	+14,2	90	+16,0	+ 8,7	Couvert	S.
16	752,23	+13,8	79	753,16	+17,5	69	753,32	+19,0	67	754,26	+18,3	85	+19,0	+11,2	Couvert.	O. S. O. fort.
17	754,26	+15,2	80	753,78	+16,5	74	753,10	+17,5	72	752,97	+13,2	89	+18,1	+12,0	Couvert.	S O.
18	755,14	+15,7	64	754,44	+18,3	61	753,32	+18,0	57	750,53	+13,0	78	+18,3	+11,3	Couvert.	S. S. O.
19	745,12	+10,2	90	747,10	+10,5	89	751,48	+12,2	70	754,17	+10,2	78	+12,3	+ 8,0	Pluie.	O. N. O
20	758,70	+10,5	75	757,15	+12,3	76	755,22	+13,5	70	757,85	+10,5	90	+13,5	+ 8,0	Couvert.	O. S. O. fort.
21	758,25	+13,2	83	757,55	+13,4	74	756,10	+15,7	60	754,22	+11,2	81	+15,7	+ 9,2	Couvert.	O. S. O.
22	751,97	+13,5	80	751,20	+16,8	72	749,88	+16,0	72	748,70	+12,5	87	+17,3	+10,5	Couvert.	S. S. O.
23	745,66	+12,6	87	745,00	+15,7	79	744,40	+16,2	72	747,10	+10,7	85	+17,0	+10,7	Couvert.	S. S. O. ass. f.
24	748,53	+14,1	66	748,54	+16,3	57	748,80	+16,5	57	751,58	+10,8	81	+16,5	+ 7,3	Nuageux.	S. S. O.
25	758,10	+12,5	68	759,53	+13,2	53	759,96	+15,2	47	762,57	+10,2	60	+16,0	+ 5,7	Très-nuageux.	N. O.
26	763,88	+13,8	55	763,32	+14,6	47	762,45	+14,5	40	762,34	+10,2	60	+14,6	+ 4,0	Serein.	E.
27	761,86	+14,7	52	761,30	+17,2	41	760,20	+18,2	38	759,25	+14,5	50	+18,2	+ 5,7	Beau.	E.
28	758,82	+17,5	50	758,18	+18,8	52	757,33	+20,8	47	756,74	+16,5	54	+21,0	+ 9,0	Serein.	E. assez fort.
29	756,80	+18,7	55	756,04	+21,2	56	754,87	+22,5	50	753,78	+18,7	51	+22,5	+11,0	Serein.	S. E
30	755,33	+20,5	51	754,94	+22,0	46	754,75	+21,5	42	756,75	+15,0	72	+22,0	+12,1	Serein.	S. fort.
1	750,79	+11,0	79	750,87	+13,6	70	750,74	+13,9	64	751,28	+ 9,3	80	+14,2	+ 6,4	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	753,45	+12,8	78	753,31	+15,0	71	753,11	+15,5	67	754,10	+11,5	94	+15,9	+ 9,0	Moyenn. du 11 au 20.	Cour, 6,995
3	755,92	+15,1	65	755,57	+16,9	58	754,87	+17,7	53	755,30	+13,0	68	+18,1	+ 8,5	Moyenn. du 21 au 30.	Terrasse, 6,210
	753,39	+13,0	70	753,25	+15,2	66	752,91	+15,7	61	753,56	+11,3	81	+16,1	+ 8,0	Moyennes du mois,	+ 12,0.

TABLE

DES MATIÈRES CONTENUES DANS CE VOLUME.

FIN DE LA TABLE DU QUARANTE-TROISIÈME VOLUME.

